

Elektrische Leitfähigkeit und piezoelektrisches Verhalten von Bismutferrit-Bleititanat

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor – Ingenieur

(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Phys. Thorsten Schlegel

aus Ottweiler

Referent: Prof. Dr. J. Rödel

Korreferent: Prof. Dr. H. v. Seggern

Tag der Einreichung: 16. Mai 2007

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Juli 2007

Darmstadt 2007

D 17

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN UND LITERATUR	3
2.1 Grundlagen	3
2.1.1 Dielektrika	3
2.1.2 Piezoelektrika	5
2.1.3 Pyroelektrika	5
2.1.4 Ferroelektrika	6
2.2 Hochtemperatur (HT)-Piezokeramiken	10
2.3 Bismutferrit-Bleititanat (BF-PT)	14
2.3.1 Eigenschaften von BF-PT	15
2.3.2 Dünne Filme	20
2.3.3 Einfluss des Dotierens auf die (elektrischen) Eigenschaften	21
3 EXPERIMENTE	27
3.1 Pulver- und Probenherstellung	27
3.2 Charakterisierung	29
3.2.1 Pulver- und Gefügecharakterisierung	29
3.2.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)	29
3.2.1.2 Gas-Adsorptionsmessung	29
3.2.1.3 Laserbeugungsmessung	31
3.2.1.4 Dichtebestimmung	31
3.2.1.5 Hochauflösendes Rasterelektronenmikroskopie (HREM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)	31
3.2.1.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	32
3.2.2 Simultane Thermoanalyse und temperaturabhängige E-Modul-Bestimmung	32
3.2.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) - Thermogravimetrie (TG)	32
3.2.2.2 Temperaturabhängige E-Modul-Bestimmung	33
3.2.3 Elektrische Charakterisierung	34
3.2.3.1 Impedanzspektroskopie	34
3.2.3.2 Temperaturabhängige Resistivitätsmessung	35
3.2.3.3 Polarisations- und Dehnungsmessungen	36

4 ERGEBNISSE	39
4.1 Pulver- und Gefügecharakterisierung	39
4.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)	39
4.1.2 Partikelgröße (Gas-Adsorption, Laserstreuung)	45
4.1.3 Dichtemessung	48
4.1.4 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)	51
4.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	55
4.2 Simultane Thermoanalyse und temperaturabhängige E-Modul-Bestimmung	57
4.2.1 Simultane Thermoanalyse	57
4.2.2 Temperaturabhängige E-Modul-Bestimmung	58
4.3 Elektrische Charakterisierung	60
4.3.1 Impedanzspektroskopie	60
4.3.2 Resistivitätsmessung	66
4.3.3 Polarisations- und Dehnungsmessung	70
5 DISKUSSION	77
5.1 Pulver und Gefüge	77
5.2 Simultane Thermoanalyse und temperaturabhängige E-Modul-Bestimmung	79
5.3 Elektrische Messungen	80
6 ZUSAMMENFASSUNG	91
LITERATURVERZEICHNIS	93
ANHANG	101
DANKSAGUNG	103
LEBENS LAUF	105
ERKLÄRUNG	107

1 Einleitung

Der Einsatz von Ferro- und Piezoelektrika in vielen Anwendungsbereichen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Verwendung finden sie sowohl in der Sensorik als auch in der Aktorik. In der Sensorik werden diese Werkstoffe als Kraft-, Druck- und Beschleunigungssensoren verwendet, in denen eine mechanische Kraft in ein elektrisches Signal umgewandelt wird, während in der Aktorik der umgekehrte Effekt ausgenutzt wird und ein elektrisches Feld eine Verformung des Materials verursacht. Das wird unter anderem bei Ultraschallmotoren, in Positioniersystemen, bei Druckköpfen von Tintenstrahldruckern oder bei Einspritzdüsen in Automobilen ausgenutzt. Die ferroelektrischen Eigenschaften vieler Werkstoffe dieser Werkstoffklasse kommen in High-Tech-Anwendungen in Form von F-RAMs („Ferroelectric random access memory“) zum Tragen.

Die bisher dafür genutzten Werkstoffe arbeiten jedoch nur zuverlässig und effizient bis zu Temperaturen von ungefähr 150°C. Deshalb besteht ein besonderes Interesse an der Forschung und Entwicklung neuer Materialien, die nicht dieser Einschränkung unterliegen und somit ohne aufwändige Abschirmungen bei weitaus höheren Temperaturen Einsatz finden können.

Ein potenzieller Werkstoff, der dieser Herausforderung gerecht werden könnte, ist die in dieser Arbeit untersuchte Feststofflösung Bismutferrit-Bleititanat (BF-PT). Ein Nachteil dieser Zusammensetzung ist jedoch die hohe elektrische Leitfähigkeit.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist es, die elektrische Leitfähigkeit zu erforschen und sie durch gezielte Dotierung zu senken. Der Einfluss der Dotierelemente auf die piezoelektrischen Eigenschaften des Werkstoffes stellt einen weiteren Aspekt dieser Untersuchungen dar.

Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen erläutert und ein kurzer Literaturüberblick gibt die wichtigsten Gesichtspunkte wider, die für die Arbeit von

Bedeutung sind. Daran schließen sich die durchgeführten experimentellen Untersuchungen und die daraus ermittelten Ergebnissen an. Im Diskussionsteil werden sowohl die Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen untereinander als auch ein Vergleich mit den bereits aus der Literatur bekannten Eigenschaften dargestellt. Des Weiteren wird eine mögliche Erklärung der Leitfähigkeit und des Einflusses der Dotierelemente gegeben. Zum Schluss werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

2 Grundlagen und Literatur

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Begriffe und Grundlagen der Ferroelektrizität eingeführt. Eine ausführlichere Beschreibung kann in den Referenzen [1-5] nachgelesen werden.

Des Weiteren wird ein Überblick über Hochtemperatur (HT)-Piezoelektrika gegeben, und abschließend werden die in der Literatur beschriebenen Erkenntnisse über die Eigenschaften von Bismutferrit-Bleititanat (BF-PT) vorgestellt.

2.1 Grundlagen

2.1.1 Dielektrika

Dielektrika sind Materialien, die nur über eine sehr geringe Dichte freier Ladungsträger besitzen. Die Reaktion eines Nichtleiters auf ein angelegtes elektrisches Feld E besteht in einer Verschiebung von Ladungsträgern, der so genannten dielektrischen Polarisati-on. Da die Ladungsträger im Dielektrikum im Gegensatz zu denen in einem elektrischen Leiter nicht frei beweglich sind, erfolgt die Umlagerung in der Regel nur über kurze räumliche Distanzen.

Die dielektrische Polarisati-on setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen [6]:

- Die elektronische Polarisati-on beschreibt die Verschiebung der Elektronen der Atomhülle gegen den positiv geladenen Kern.
- Die ionische Polarisati-on ist die Verschiebung negativer und positiver Untergitter.
- Als Orientierungspolarisation bezeichnet man die Ausrichtung von permanenten Dipolen in einem Stoff beim Anlegen eines elektrischen Feldes

- Polarisation, die durch Raumladungen, einer räumlich inhomogen verteilten Ladungsträgerdichte (z. B. in Keramiken mit elektrisch leitenden Körnern und nicht leitenden Korngrenzen), verursacht wird.

Neben der dielektrischen Polarisation tragen aber auch piezoelektrische (siehe Kapitel 2.1.2) und pyroelektrische (siehe Kapitel 2.1.3) Polarisation zur Gesamtpolarisation P bei.

Somit ergibt sich für die dielektrische Verschiebung D eines in einem elektrischen Feld E befindlichen Materials:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (2.1)$$

Der Term $\varepsilon_0 E$ beschreibt hierbei den Vakuumbeitrag zur dielektrischen Verschiebung und ε_0 ist die elektrische Feldkonstante oder auch Permittivität des Vakuums. Die Gleichung (2.1) lässt sich wiederum aus der Maxwell-Gleichung $\operatorname{div} D = \rho_{\text{frei}}$, mit der Dichte der freien Ladungsträger ρ_{frei} , herleiten.

Liefert nur die dielektrische Polarisation einen Beitrag zur Polarisation, kann man den obigen Ausdruck (2.1) in folgende Form bringen – zur Vereinfachung wird die Indexschreibweise mit der Einstein'schen Summenkonvention verwendet:

$$D_i = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j \quad (2.2)$$

ε_{ij} ist ein Tensor zweiter Stufe und wird dielektrische Konstante oder relative Permittivität genannt. Jedoch ist zu beachten, dass diese Beziehung für hohe Felder ihre Gültigkeit verliert, da ε_{ij} dann vom elektrischen Feld abhängig wird.

Eine weitere Konsequenz der Verschiebung der Ladungsträger in Dielektrika unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes besteht in der Verschiebung des Ladungsschwerpunkts. Dies hat zur Folge, dass sich das Material ausdehnt. Dies wird als Elektrostriktion bezeichnet, und kann, wie folgt, beschrieben werden:

$$S_{ij} = M_{ijkl} E_k E_l \quad (2.3)$$

Hierbei sind S_{ij} die Komponenten des Dehnungstensors und M_{ijkl} die Elektrostriktionskoeffizienten. Für den Effekt ist charakteristisch, dass die Dehnung proportional zum Quadrat des elektrischen Feldes ist.

2.1.2 Piezoelektrika

Piezoelektrizität ist die Eigenschaft eines Materials, unter Einwirkung einer mechanischen Spannung, die durch einen Tensor zweiter Stufe mit den Komponenten T_{jk} beschrieben wird, seine Polarisierung zu ändern. Materialien, die diesen Effekt zeigen, werden als Piezoelektrika bezeichnet. Neben dem beschriebenen direkten Piezoeffekt tritt auch der inverse Piezoeffekt auf, bei dem eine Änderung der Dehnung durch das Anlegen eines elektrischen Feldes verursacht wird.

Der vermittelnde Tensor dritter Stufe in beiden Fällen wird piezoelektrischer Tensor d_{ijk} genannt.

$$P_i = d_{ijk} T_{jk} \quad (2.4)$$

$$S_{ij} = d_{kij} E_k \quad (2.5)$$

Die Dehnung durch den piezoelektrischen Effekt, der 1880 durch die Brüder Curie [7] entdeckt wurde, ist im Vergleich zu der bereits erwähnten Elektrostriktion um mindestens eine Größenordnung größer.

Aus kristallsymmetrischen Betrachtungen ergibt sich, dass der piezoelektrische Effekt nur in 20 nicht zentrosymmetrischen Punktgruppen aus den insgesamt 32 Punktgruppen auftreten kann. Kristalle der Punktsymmetriegruppe 432 sind nicht piezoelektrisch, obwohl die Struktur kein Inversionszentrum aufweist.

2.1.3 Pyroelektrika

Pyroelektrika stellen eine Untergruppe der Piezoelektrika, die aus 10 Punktgruppen bestehen, dar. Sie besitzen eine einzige polare Achse und das daraus resultierende Dipolmoment führt zu der so genannten spontanen Polarisierung. Da die Polarisierung tempera-

turabhängig ist, verursacht eine Temperaturänderung ΔT eine Änderung der spontanen Polarisation ΔP_i :

$$\Delta P_i = p_i \Delta T \quad (2.6)$$

p_i bezeichnet man als pyroelektrischen Koeffizient.

Die Polarisationsänderung induziert Oberflächenladungen, die aber von freien Ladungsträgern kompensiert werden kann.

2.1.4 Ferroelektrika

Wenn die spontane Polarisation eines Pyroelektrikums durch Anlegen eines elektrischen Feldes umorientiert werden kann, so ist der betreffende Werkstoff ferroelektrisch.

Das Vorhandensein von Ferroelektrizität ist – wie bereits vorher schon erwähnt – von der Kristallstruktur des jeweiligen Materials abhängig. Da der Werkstoff bei einer gewissen Übergangstemperatur einen Phasenübergang erfährt, kann er seine ferroelektrische Eigenschaft verlieren. In diesem Fall geht das Material von einer ferroelektrischen in eine paraelektrische Phase über. Die Übergangstemperatur wird in Analogie zum Ferromagnetismus als Curie-Temperatur T_C bezeichnet.

Bleititanat (PbTiO_3), das eine Perowskit-Struktur (allg. Summenformel ABO_3) besitzt, ist z. B. ein solches Material, das bei ca. 490 °C einen Phasenübergang vollzieht. Diese Phasenumwandlung zeigt sich beim Unterschreiten der Curie-Temperatur in einer Verzerrung der kubischen hin zu einer tetragonalen Einheitszelle (Abbildung 2.1). In der ferroelektrischen Phase kommt es dabei zu einer Verschiebung des zentralen B-Kations, des Ti^{4+} -Ions, und der A-Kationen, den Pb^{2+} -Ionen, relativ zu den O^{2-} -Ionen. Durch diese Ladungsverschiebung kommt es zur Bildung eines Dipolmoments und somit der bereits erwähnten spontanen Polarisation entlang der [001]-Richtung. Da in der paraelektrischen Phase die Richtungen entlang der kubischen Achsen gleichwertig sind, kann sich die spontane Polarisation entlang einer dieser Achsen ausbilden, so dass es letztlich sechs Möglichkeiten gibt.

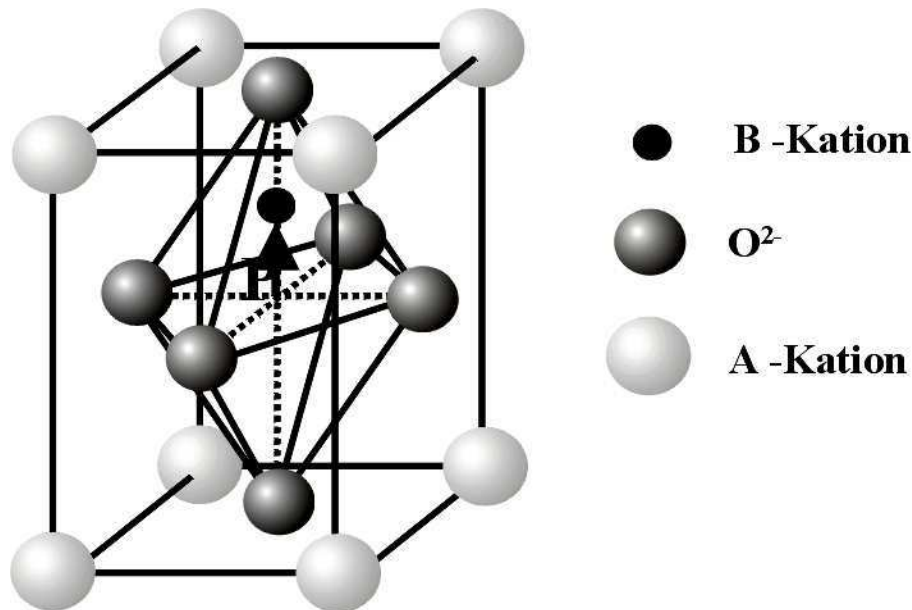


Abbildung 2.1: Tetragonale Perowskit-Struktur (ABO_3), die z. B. bei Bleititanat ($PbTiO_3$) bei Temperaturen unterhalb von 490°C vorliegt.

Bei der ferroelektrischen Blei-Zirkonat-Titanat-Keramik (PZT, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$) liegen in einem Bereich mit $x \approx 0,48$, der als morphotrope Phasengrenze („Morphotropic phase boundary“, MPB) bezeichnet wird, gleichzeitig tetragonale und rhomboedrische Anteile vor. Dies führt dazu, dass es 6 mögliche tetragonale und 8 mögliche rhomboedrische Orientierungsmöglichkeiten der spontanen Polarisierung gibt.

Dieser Bereich ist für Anwendungen von besonderem Interesse, da sich aufgrund der vielen möglichen Orientierungen der Polarisierung erhöhte piezoelektrische, ferroelektrische und dielektrische Eigenschaften ergeben. Die Curie-Temperatur dieser Zusammensetzung liegt bei ca. 350°C .

Es gibt verschiedene thermodynamische Ansätze zur Beschreibung des ferroelektrischen Phasenübergangs. Häufig verwendet wird ein Ansatz von Landau, bei dem der Phasenübergang durch eine charakteristische Größe beschrieben wird, den so genannten Ordnungsparameter. Dieser hat in der Tieftemperaturphase einen endlichen Wert und verschwindet beim Phasenübergang. Für einen ferroelektrischen Übergang ist die elektrische Polarisierung der Ordnungsparameter. Der Landau-Ansatz beruht auf der Reihenentwicklung der Gibbs'schen freien Energie nach diesem Parameter. Unter Einbeziehung der Randbedingungen können dadurch u. a. Aussagen über die Permittivität und die spontane Polarisierung getroffen werden.

Eine weitere Theorie ist die Theorie der weichen Schwingungsmoden („Soft mode“). Sie betrachtet die Gitterdynamik des Systems. Somit resultiert die polare Achse aus einem

„Einfrieren“ der Schwingungsmode, indem die Frequenz der Schwingungsmode an der Phasenumwandlungstemperatur gegen Null geht.

Da Einheitszellen mit ihren nächsten Nachbarn wechselwirken, kommt es zu einer Ausrichtung des elektrischen Dipolmoments in benachbarten Einheitszellen in die gleiche Raumrichtung. Es bilden sich Bereiche gleicher Orientierung der Polarisierung, die ferroelektrischen Domänen. Der Übergang zwischen Domänen mit unterschiedlich ausgerichteter Polarisierung bildet die Domänenwand. Die Größe einer Domäne wird durch die Energie des (depolarisierenden) Feldes, welches durch die Oberflächenladungen der Domäne erzeugt wird, und der für die Bildung einer neuer Domänenwand benötigten Energie bestimmt.

In der tetragonalen Phase kann sich die Polarisationsrichtung benachbarter Domänen nur um 180° oder um 90° unterscheiden, was zur Bildung von 180° - bzw. 90° -Domänenwänden führt.

Im Fall einer rhomboedrischen Einheitszelle mit der Polarisierung in $[111]$ -Richtung gibt es neben den 180° - auch noch 71° - und 109° -Domänenwände.

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes an ein Ferroelektrikum mit unterschiedlich ausgerichteten Domänen kommt es zu einer Verschiebung der Domänenwände als auch zur Bildung neuer Domänen.

Domänen mit einem Polarisationsvektor in Feldrichtung wachsen auf Kosten anderer Domänen (Abbildung 2.2, 2.3). Eine Verschiebung von 90° -Domänenwänden bewirkt zusätzlich mechanische Spannungen, die die so genannte ferroeleastische Dehnung verursachen. Dies gilt für alle nicht- 180° -Domänenwände.

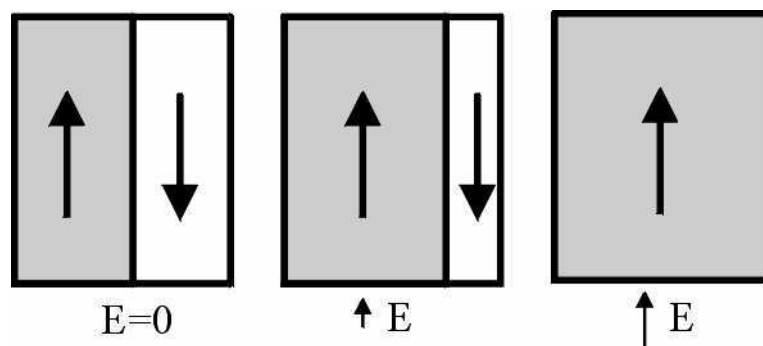


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der durch das Anlegen eines elektrischen Feldes verursachten 180° -Domänenwandbewegung

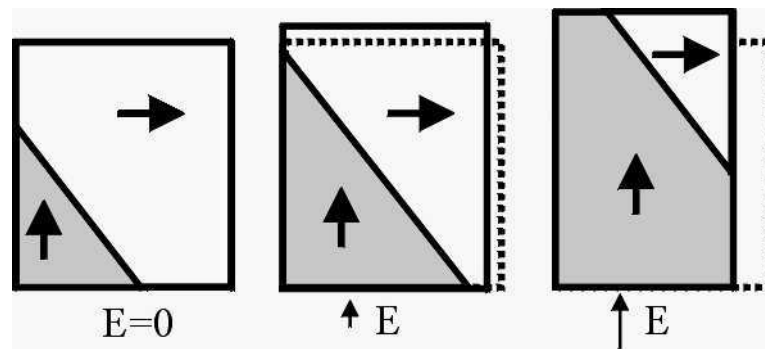


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der durch das Anlegen eines elektrischen Feldes verursachten 90°-Domänenwandbewegung und der daraus resultierenden ferroelastische Dehnung.

Beim Ausschalten des Feldes verharren die meisten der Domänen in dieser Vorzugsrichtung, die von dem E-Feld vorgegeben wurde. Nur einige Domänen klappen durch Rückstellkräfte wieder zurück. Dies führt zu einer remanenten Polarisation P_r und einer remanenten Dehnung S_r . Um die remanente Polarisation (bzw. remanente Dehnung) zu beseitigen, muss ein elektrisches Feld in der zum vorherigen Feld entgegengesetzten Richtung angelegt werden.

Dies führt zu dem in Abbildung 2.4 dargestellten hysteretischen Verhalten für die Polarisation und die Dehnung. Die Koerzitivfeldstärke E_c bezeichnet den Bereich, in dem Domänenenumklappprozesse stattfinden, die zu großen Polarisations- und Dehnungsänderungen bei kleiner Feldänderung führen. Die Neukurve beschreibt den Anstieg von Polarisation bzw. Dehnung beim erstmaligen Anlegen eines externen elektrischen Feldes. Dabei wird die beim Abkühlen durch den Phasenübergang entstandene zufällige Domänenstruktur in eine geordnete Struktur überführt.

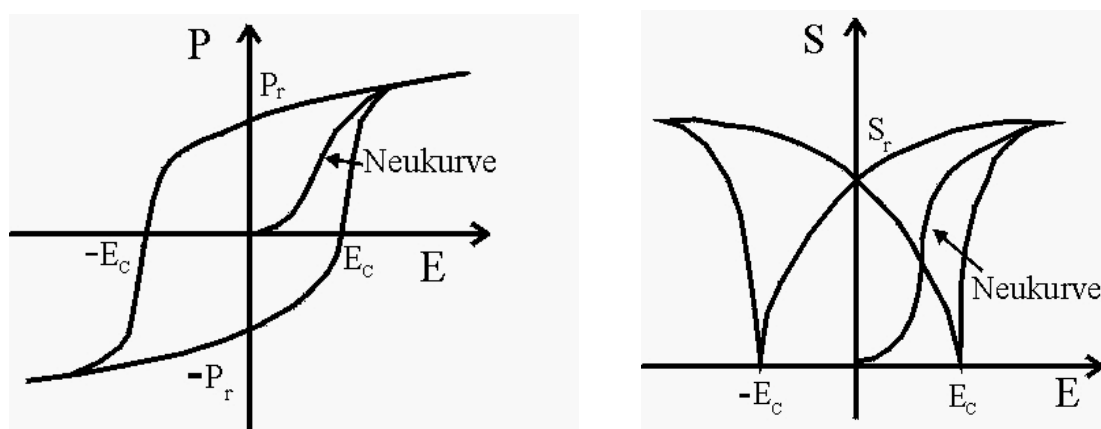


Abbildung 2.4: Polarisations- (links) und Dehnungshysterese (rechts)

2.2 Hochtemperatur (HT)-Piezokeramiken

Die Erforschung und der Einsatz von Hochtemperatur (HT)-Piezokeramiken für industrielle Anwendungen deutlich oberhalb von 150 °C wurden nicht zuletzt durch die Energiekrise in den 70er Jahren vorangetrieben. Seit damals wuchs das Interesse an Sensoren und elektronischen Bauteilen (z.B. für Tiefenbohrungen in der Erdkruste), die auch bei hohen Temperaturen noch zuverlässig arbeiten. Dadurch ist es möglich, die mit den verbesserten Materialien hergestellten Bauteile ohne aufwändige Temperaturabschirmung an ihren Einsatzort zu bringen, was auch in Fragen der Kostengünstigkeit eine entscheidende Verbesserung darstellt [8].

Weitere Anwendungs- und Interessengebiete finden diese Materialien in der Automobil-, Luft- und Raumfahrtindustrie als Aktuatoren und Sensoren, um die Effizienz und Zuverlässigkeit von z. B. Einspritzdüsen in Dieselmotoren oder Sensoren in Triebwerken zu erhöhen. Gerade in diesen Branchen werden HT-Piezokeramiken erforscht, um die bisherigen Einsatztemperaturen, die im Bereich von ca. 150 °C liegen, zu steigern [9].

Im Folgenden werden nun einige Materialien vorgestellt, die teilweise auch kommerziell eingesetzt werden.

Die wohl bedeutendste Piezokeramik ist das bereits erwähnte PZT. Aufgrund ihrer piezoelektrischen, elektromechanischen Eigenschaften, die im Bereich der morphotropen Phasengrenze (MPB) besonders hoch sind, und der Nutzbarkeit bei Temperaturen oberhalb von 130 °C hat sie nicht nur das bis zur Entdeckung des Potenzials von PZT benutzte BaTiO₃ ersetzt. Sie hat sich vielmehr auch viele neue Bereiche (z. B. als Beschleunigungssensor, Unterwassermikrofon) eröffnet und ist dabei sehr preisgünstig. Die Eigenschaften von PZT können durch Dotierung an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden, wobei es Zusammensetzungen gibt, die eine Curie-Temperatur T_C von bis zu 350 °C haben, die aber nur bis 200 °C betrieben werden, da der Werkstoff oberhalb dieser Temperatur stark altert, worunter die Zuverlässigkeit des Bauteils leidet [4, 8, 10, 11].

Die Bedeutung, die (modifiziertem) PZT aufgrund seiner positiven Eigenschaften im Vergleich zu anderen Materialien (Tabelle 2.1) zukommt, lässt sich anhand der Abbildung 2.5 erkennen. Hierbei beschreibt die „Figure of merit“ das Produkt aus der relativen Permittivität (hier als K^T bezeichnet), dem mechanischen Qualitätsfaktor Q und dem Kopplungsfaktor k_{ij} . Letzterer beschreibt die Fähigkeit des Materials, elektrische Ener-

gie in mechanische umzusetzen. Der Qualitätsfaktor entspricht in einem schwingenden System dem Verhältnis von Gesamtenergie zum Energieverlust für eine Periode.

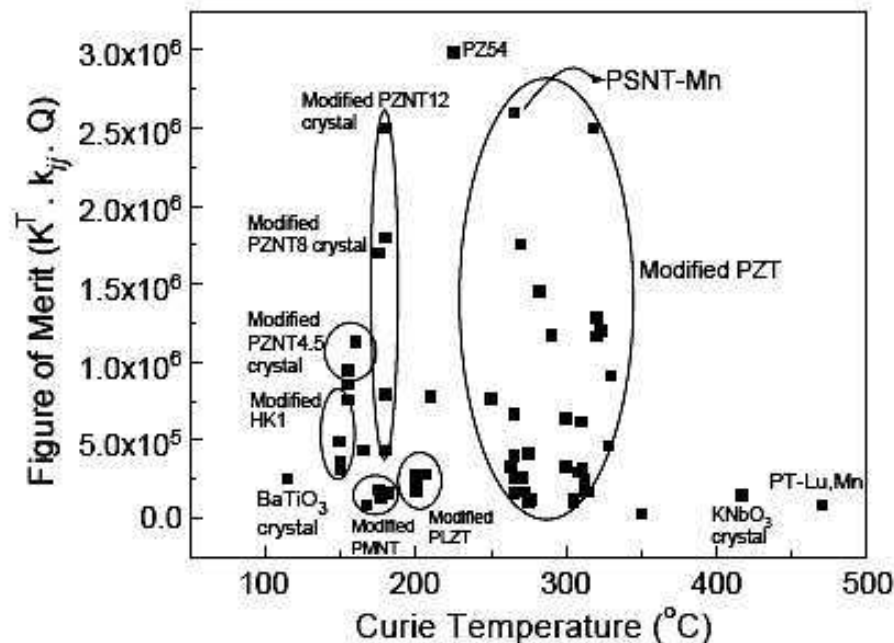


Abbildung 2.5: "Figure of merit" als Funktion der Curie-Temperatur T_C der in Tabelle 2.1 aufgeführten Keramiken [12].

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass es kaum Materialien gibt, die gleichzeitig gute elektrische und elektromechanische Eigenschaften und Curie-Temperaturen besitzen und somit bei hohen Temperaturen Einsatz finden können [12].

Eine weitere bleihaltige Keramik, dotiertes Bleititanat, PbTiO_3 (PT), findet wegen seiner Curie-Temperatur von bis zu 490 °C und der damit verbundenen Möglichkeit, näher an die Verbrennungskammer eines Automotors montiert zu werden, Verwendung als Klopfsensor. Durch diese Nähe ist die Ansprechzeit des Sensors kürzer als z. B. die von PZT, jedoch verringert sie sich durch die zunehmende elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen [9, 13, 14].

Hohe piezoelektrische Konstanten bei einer hohen Bandbreite bietet PbNb_2O_6 (PN). Deshalb eignet es sich besonders für den Einsatz in Signalwandlern für zerstörungsfreie Prüfverfahren und zur Bildgebung in der Medizin. Auch bei diesem Stoff limitiert die elektrische Leitfähigkeit den thermischen Einsatzbereich auf bis zu ca. 300 °C [8, 15].

Material	T _C [°C]	rel. Per- mittivität K ^T	Verlust- faktor	mech. Qualitäts- faktor Q	Kopplungs- faktor k ₃₃	Kopplungs- faktor k _p	Piezo- Konstante d ₃₃ [pC/N]
PZT4, [PbZr _{1-x} Ti _x O ₃]	328	1300	0,004	500	0,713	0,58	289
PZT8	300	1000	0,004	1000	0,64	0,51	225
PZ54	225	2500	0,004	1500	0,71	0,6	500
Fuji-C213	318	1500	0,003	2500	0,68	0,58	320
APC841	320	1350	0,004	1400	0,68	0,6	300
APC880	310	1000	0,004	1000	0,62	0,5	215
PZT-Mn,F	282	1600	0,002	1300	0,7	0,6	360
PZT	290	1000	0,002	1800	0,65	0,51	230
PZ52	250	1900	0,003	550	0,73	0,6	420
PZT-PSM-Yb	250	550	-	1350	0,61	0,46	160
PZT4	314	1650	0,003	750	0,74	0,62	460
PZT8	305	1200	0,004	600	0,71	0,6	360
K300	330	1450	0,004	900	0,7	0,6	350
PZT	217	2900	0,006	1000	-	-	400
PMNT-Na, [(1-x)Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})-xPbTiO ₃ -Na]	178	4100	-	150	-	-	360
PMNT-Mn	175	2100	-	300	-	-	350
PSNT-Fe, [(1-x)Pb(Sc _{1/2} Nb _{1/2})O ₃ -xPbTiO ₃ -Fe]	275	2500	0,005	300	0,55	0,58	320
HK1-Mn, mod. PMNT	155	2400	0,008	480	0,66	0,52	450
610-Mn, mod. PLZT	205	2530	0,004	150	0,72	0,59	505
BSPT-PMN	400	500	-	1000	-	0,22	80
BaTiO ₃	115	1700	-	300	0,5	-	190
PT-Lu,Mn	470	170	-	1100	0,46	-	51
KNbO ₃	417	48	-	7600	0,4	-	18,5
LiNbO ₃	1150	30	-	10000	0,16	-	6
PZNT8-Mn,F [(1-x)Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ -xPbTiO ₃ -Mn,F]	180	6000	0,002	300	0,93	-	3500
PZNT12-Ce	180	1300	0,002	450	0,85	-	500
PZNT12-Mn, [110] orientiert	180	5300	0,002	750	0,6	-	550
PYNT46	325	2500	0,01	70	0,9	-	2200
BSPT57, [(1-x)Pb(Sc _{1/2} Nb _{1/2})O ₃ -xPbTiO ₃]	402	3000	0,04	70	0,9	-	1150

Tabelle 2.1: Auszug von Materialeigenschaften aus [12].

Ein Bestandteil der bisher vorgestellten HT-Keramiken war immer Blei. Dieses Schwermetall kann sich aber in Organismen ansammeln, was langfristig zu Schäden [16] z. B. für Hirn und Nervensystem führen kann. Aus diesen gesundheitlichen und auch umweltpolitischen Aspekten richten sich die Forschungsbemühungen zunehmend auf die Vermeidung oder zumindest Verringerung des Pb-Gehalts in HT-Keramiken. Jedoch sollte das Ersatzmaterial zumindest eine ähnlich gute Anwendbarkeit wie die bis dato verwendeten Materialien – vornehmlich PZT – haben.

Eine kommerziell genutzte, bleifreie Keramik ist $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (NBIT) [17]. Sie gehört zu den Ferroelektrika mit Bismut-Schicht-Struktur („Bismuth layer structure ferroelectrics“, BLSF) und findet aufgrund ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen Verwendung in Beschleunigungsmessern, die bei Temperaturen bis zu 400 °C arbeiten [9]. Ein weiterer Vertreter dieser BLSF-Familie mit vielversprechenden Eigenschaften (T_C von über 800 °C), der jedoch noch nicht kommerziell eingesetzt wird, ist $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ [18, 19]. Gerade die Untersuchung der Herstellungsmethode bei dieser Materialgruppe verspricht eine aussichtsreiche Verbesserung der piezoelektrischen und elektromechanischen Konstanten [20, 21].

Eine hohe Curie-Temperatur von 1150 °C hat Lithiumniobat, LiNbO_3 [4, 22]. Jedoch greift man auch hier aufgrund von Herstellungsschwierigkeiten bei der Keramik und den besseren piezoelektrischen Eigenschaften auf Einkristalle zurück, um sie z. B. in Beschleunigungsmessern einzusetzen. Die niedrige Resistivität beschränkt den Einsatz im Bereich oberhalb von 650 °C [8].

Ein nicht-ferroelektrisches Material, das wegen seiner temperaturstabilen Resonanzfrequenz, seiner geringen Bandbreite und des geringen mechanischen Verlustfaktors bei Zeitnehmern und Filtern im Nachrichtenwesen benutzt wird, ist Quarz. Sein Einsatz ist eingeschränkt auf Temperaturen bis zu 350 °C, da dann die ohnehin nur geringfügig vorhandenen piezoelektrischen Eigenschaften weiter abnehmen [8, 9].

Aluminiumnitrid (AlN), das eine sehr gute thermische Leitfähigkeit und hohe dielektrische Durchbruchfeldstärke zeigt und somit als Volumenmaterial schon in der Mikroelektronik Verwendung findet [23], kann durch Texturierung zumindest in dünnen Filmen piezoelektrische Eigenschaften aufweisen. Somit hätte es Potenzial für den Einsatz in Druck-Signalwandlern und Lautsprechern, sowie in Geräten, in denen SAW („Surface acoustic wave“) oder BAW („Bulk acoustic wave“) eine Rolle spielen [24, 25].

Auch in polaren Glaskeramiken ist eine besondere Herstellungsprozedur (Texturierung etc.) notwendig, damit sie piezoelektrische Eigenschaften zeigen, die, zusammen mit

einer geringen Dichte, eine eventuelle Verwendung in Unterwassermikrofonen erlauben könnten. Einerseits ist die Abwesenheit von ferroelektrischen Eigenschaften ein Vorteil für HT-Anwendungen, jedoch ist andererseits ein Aufweichen der Glasphase möglich, was wieder ein Herabsetzen der Betriebstemperatur zur Folge hätte [8, 9].

Alkali-Niobate (z. B. $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ mit einer Curie-Temperatur von ca. 420 °C) könnten wegen ihrer geringen Dichte, geringen dielektrischen Konstanten und ihres hohen Kopplungsfaktors im speziellen Einsatzfeld der Hochfrequenz-Signalwandler PZT ersetzen [26].

Abschließend und gleichzeitig überleitend auf das Kapitel 2.3 werden einige Bi-haltige Perowskite – zu denen auch das in dieser Arbeit untersuchte Bismutferrit-Bleititanat (BF-PT, $(1-x)BiFeO_3-xPbTiO_3$) gehört – vorgestellt.

Bismutferrit (BF, $BiFeO_3$) zeichnet sich durch eine hohe Curie-Temperatur von knapp 840 °C aus [27]. Die hohe elektrische Leitfähigkeit beschränkt die piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften. Sie kann jedoch durch Ändern der Herstellungsmethoden, wie z. B. schnelles Flüssigphasensintern, verringert werden [28, 29].

Ein ähnliches, wenn auch etwas verbessertes elektrisches Leitfähigkeitsverhalten wie BF zeigt $BiInO_3-PbTiO_3$, wobei die Curie-Temperatur (590 °C für die reine Zusammensetzung) deutlich unter der von BF liegt [30, 31].

Gute piezoelektrische Eigenschaften bei einem vergleichsweise hohen Wert von $T_C = 450$ °C zeigt $BiScO_3-PbTiO_3$ [32, 33], das jedoch aufgrund des Scandium-Gehalts teuer in der Herstellung ist.

Ein Kompromiss bezüglich der elektrischen Eigenschaften, einer Curie-Temperatur von ca. 480 °C und den Herstellungskosten stellt $Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3-PbTiO_3$ dar [34].

Anhand der Vor- und Nachteile der vorgestellten Keramiken und dem gleichzeitigen Interesse der Industrie sowohl an neuen Materialien als auch an der Optimierung bereits vorhandener Materialien für HT-Anwendungen ist dieser Forschungsbereich nach wie vor Gegenstand intensiver Bemühungen.

2.3 Bismutferrit-Bleititanat (BF-PT)

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den aus der Literatur bekannten Eigenschaften von Bismutferrit-Bleititanat (BF-PT, $(1-x)BiFeO_3-xPbTiO_3$) und stellt somit die Grundlage dieser Arbeit dar.

2.3.1 Eigenschaften von BF-PT

Diverse Zusammensetzungen von BF-PT wurden von Fedulov et al. [35] hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht. Die Messungen zeigen, dass die Feststofflösungen geringfügig magnetisch sind, wobei sowohl die Néel-Temperatur als auch die Magnetisierung mit abnehmendem BiFeO_3 (BF)-Anteil sinkt. Dies ist in Abbildung 2.6 (links) dargestellt. Aus den röntgendiffraktometrischen Ergebnissen ist ein Übergang von einer tetragonalen zu einer rhomboedrischen Struktur mit zunehmendem BF-Anteil zu erkennen, wobei eine Zwei-Phasen-Region (MPB) zwischen 67,5 mol% und 72,5 mol% BF (Abbildung 2.6, rechts) vorliegt.

Die aus XRD-Untersuchungen bestimmten Gitterkonstanten von Saw et al. [36] weichen etwas von denen von Fedulov et al. ab, was sie auf eine genauere Bestimmung der Konstanten zurückführen.

Mittels dieser und weiterer Messungen ergab sich dann das in Abbildung 2.7 dargestellte Phasendiagramm.

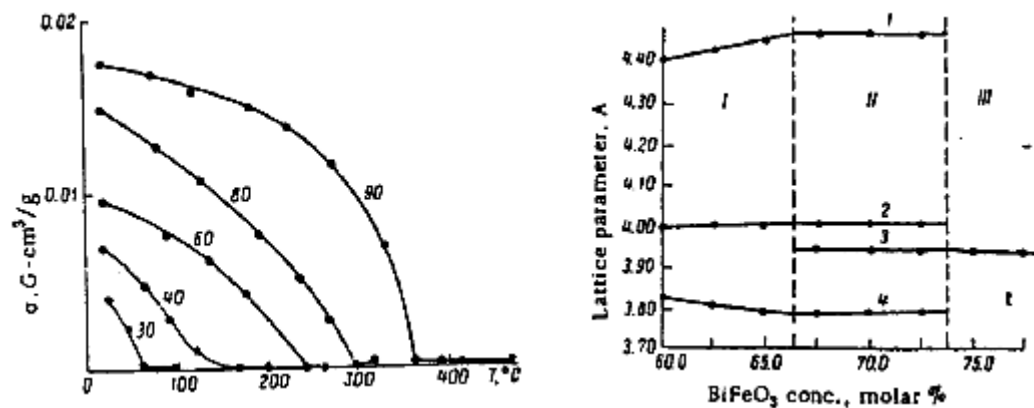


Abbildung 2.6: links: Spontane spezifische Magnetisierung σ für verschiedene BF-PT-Zusammensetzungen (Zahlen stehen für BF-Prozent-Anteil); rechts: Gitterparameter [1) c_T ; 2) $\sqrt[3]{a_T^2 c_T}$; 3) a_{Rh} ; 4) a_T für verschiedene Zusammensetzungen: I tetragonaler Bereich; II tetragonaler und rhomboedrischer Bereich; III rhomboedrischer Bereich] [35].

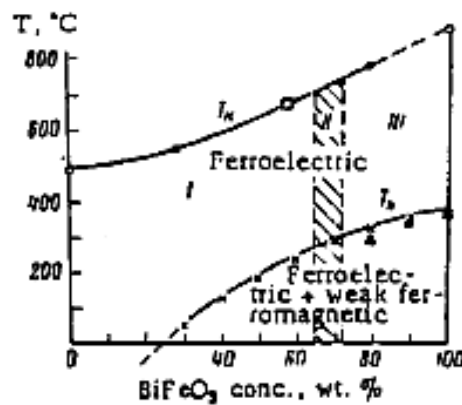


Abbildung 2.7: Phasendiagramm von BF-PT [I tetragonaler Bereich; II tetragonaler und rhomboedrischer Bereich; III rhomboedrischer Bereich] [35].

Auch Smith et al. [37] erforschten verschiedene BF-PT-Zusammensetzungen mittels XRD und dielektrischen Messungen. Die XRD-Resultate stimmen mit denen von Fedulov et al. [35] überein. Für Zusammensetzungen nahe der rhomboedrischen Phase bzw. im Bereich der MPB war eine Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung der Probe zu erkennen, die sich in einer Änderung des Sauerstoffgehalts äußerte. Die Daten aus den dielektrischen Untersuchungen zeigen ein Ansteigen der Curie-Temperatur und des Verlustfaktors mit zunehmendem BF-Anteil (Abbildung 2.8). Die Verluste resultieren aus der erhöhten Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen.

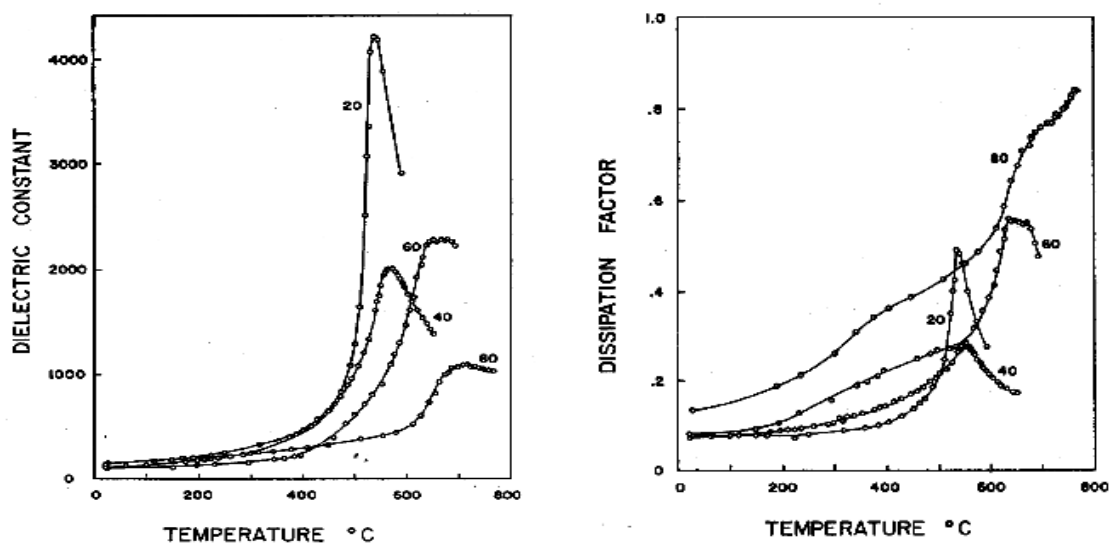


Abbildung 2.8: Dielektrische Konstante (links) und Dissipationsfaktor (rechts) von BF-PT für verschiedene Anteile von BF (gemessen bei 0,53GHz) [37].

Sunder et al. [38] ermittelten die Gitterkonstanten von tetragonal verzerrten BF-PT-Pulvern gesinterter Proben bei hohen Temperaturen mittels Röntgendiffraktometrie. Daraus bestimmten sie auch die Übergangstemperatur und verifizierten diese mit DTA (Tabelle 2.2). Aus den bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen XRD-Daten ermittelten sie die Anisotropie der thermischen Ausdehnung. Beim Abkühlen unter T_C schrumpft die Einheitszelle entlang der [100]-Richtung und dehnt sich in [001]-Richtung aus, wobei die Höhe des Schrumpfens mit der BF-Zunahme korreliert.

Zusammensetzung	x=0,0	x=0,3	x=0,6	x=0,7
Gitterparameter				
a(Å)	3,905 (01)	3,877 (01)	3,838 (01)	3,816 (02)
c(Å)	4,113(01)	4,239 (01)	4,438 (02)	4,528 (05)
c/a	1,06	1,09	1,158	1,187
Phasenumwandlungstemperatur	501a	537a	601a	632a
	467b	520b	592b	...b
% Dehnung	6,1	9,33	15,81	18,69
% Änderung in den Gitterparametern HT --> RT c				
a-Achse	-1,69	-2,41	-3,81	-4,39
c-Achse	4,31	6,70	11,40	13,48
Einheitszellenvolumen				
v (RT)	62,75 (01)	63,71 (02)	65,17 (02)	65,92 (07)
v (HT)	62,434	62,73	63,237	63,525
% Änderung des Einheitszellenvolumen von HT --> RT	0,83	1,58	3,04	3,74
a Aus Hochtemperatur-XRD				
b Aus DTA				

Tabelle 2.2: Gitterkonstanten, Übergangstemperatur, Änderung der Gitterparameter und des Einheitszellenvolumens verschiedener Zusammensetzungen von BF-PT [38].

Woodward et al. [39, 40] ermittelten aus ihren röntgendiffraktometrischen Messungen den Bereich der MPB, der zwischen 60 mol% (tetragonal) und 70 mol% (rhomboedrisch) BF liegt. In Proben mit 70 mol% BF-Anteil wurde die tetragonale Phase auf Kosten der rhomboedrischen – vermutlich bedingt durch mechanische Belastung – stabilisiert. Das ist auch aus ihren TEM-Untersuchungen, die aufgrund der rhomboedrischen und tetragonalen Phase lamellare und gestörte Domänen zeigen, erkennbar. Elektronenbeugungsmuster einiger 70 mol% BF-Proben legten die Vermutung nahe, dass es eine Zwischenphase mit niedrigerer Symmetrie als die der rhomboedrischen und tetragonalen Phase geben könnte. Außerdem eruierten sie eine Rotation des FeO_6 -Oktaeders

um die [111]-Achse, die mit zunehmendem PT-Anteil abnimmt, sodass es in der tetragonalen Phase kein Kippen mehr gibt.

Mit Mössbauer-Spektroskopie untersuchten Yagnik et al. [41, 42] BF-PT-Zusammensetzungen, woraus sie eine tetragonale, paramagnetische und eine rhomboedrische, antiferromagnetische Phase ermittelten. Die Änderungen in der Fe-Umgebung sind klein, da Fe^{3+} und Ti^{4+} ähnliche Massen und Atomradien besitzen und beide, zusammen mit Bi^{3+} und Pb^{2+} , für die Polarisierbarkeit verantwortlich sind. Außerdem beeinflusst der Fe-Oktaeder die dielektrischen Eigenschaften ähnlich wie der des Ti^{4+} . Die größten Wechselwirkungen der elektrischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften wurden aufgrund der drastischen Eigenschaftsänderungen an der MPB vermutet.

Die Herstellung und Charakterisierung der Zusammensetzung 70BF-30PT, das zwischen 1015 °C und 1025 °C gesintert wurde, wurden von Comyn et al. [43] beschrieben. XRD-Daten zeigen ein Verschwinden des (100)-Reflexes mit höherer Sintertemperatur, was auf eine Reduzierung der tetragonalen Phase hindeuten kann (Abbildung 2.9 links). Polarisationsmessungen (Abbildung 2.9, rechts) weisen auf ein Koerzitivfeld von ca. 15 kV/mm hin. Aus dielektrischen Messungen bei 100 kHz und 1 MHz lässt sich die Curie-Temperatur auf ca. 650 °C beziffern.

Weitere Ergebnisse von Polarisations- und Dehnungsmessungen für andere Zusammensetzungen präsentierten Comyn et al. in [44]. Die besten piezoelektrischen Eigenschaften zeigt die Zusammensetzung 70BF-30PT mit einer Piezo-Konstanten von 160 pm/V bei Raumtemperatur. Generell gilt, dass Polarisationsmessungen bei niedrigen Frequenzen durch die hohe Leitfähigkeit des Materials verhindert werden. Bei hohen Frequenzen wird die Durchbruchfeldstärke der Proben reduziert.

Khan et al. [45] zeigten anhand von XRD- und SEM-Daten der Zusammensetzung 70BF-30PT, dass Hoch-Energie-Mahlen die Partikelgröße der Metalloxid-Bestandteile auf Nanometergröße reduzieren kann, was zu einer Verkürzung der Diffusionswege führt. Dadurch war eine Verringerung der Kalzinierungstemperatur von 800 °C auf 600 °C bei gleicher Reinheit des Endprodukts möglich. Ebenfalls damit verbunden war eine Änderung der Struktur von einer rhomboedrischen zu einer gemischten, tetragonalen/rhomboedrischen Phase.

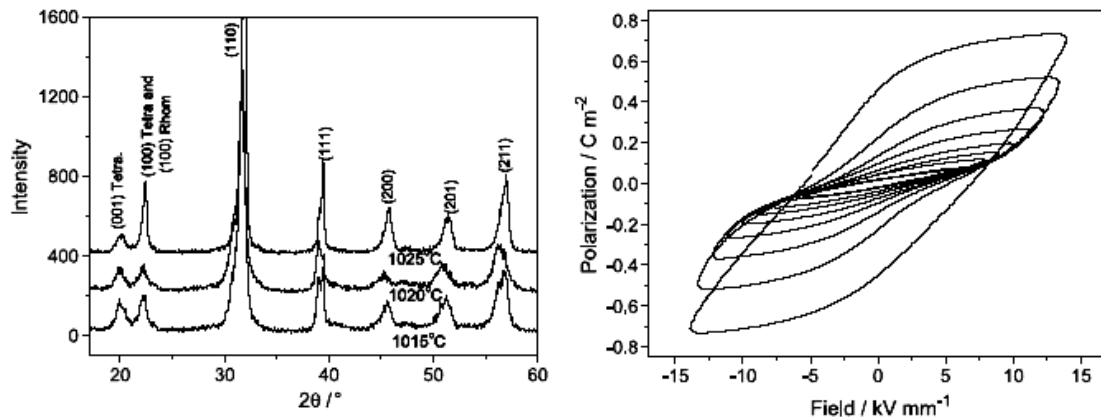


Abbildung 2.9: XRD-Daten (links) und Polarisationsmessungen bei 100Hz (rechts) [43].

Einkristalle aus BF-PT wurden von Burnett et al. hergestellt [46]. Röntgen-Untersuchungen zeigen, dass die Kristalle mit einer Zusammensetzung 75BF-25PT eine rhomboedrische Struktur mit einer Orientierung in [100]-Richtung besitzen. Die ungepolten Kristalle haben aufgrund inhärenter Spannungen ein d_{33} von 18 pC/N. Kristalle mit der Zusammensetzung 50BF-50PT besitzen eine tetragonale Struktur.

Kounga Njiwa et al. [47] untersuchten das ferroelastische Verhalten von $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x = 0,2; 0,3; 0,35$) unter uniaxialer Belastung. Die Zusammensetzung mit $x = 0,35$ zeigte die größte remanente Dehnung ($>0,2\%$), die höchste Bruchzähigkeit und ein großes Relaxationsvermögen. Dies weist auf eine Zusammensetzung in der MPB hin.

Neutronenbeugungsversuche von Chen et al. [48] an der Zusammensetzung 30BF-70PT zeigen eine Verschiebung zwischen Fe- und Ti-Atomen entlang der c-Achse, die in der Zusammensetzung 60BF-40PT nicht beobachtet wurde. Das hat eine große spontane Polarisation zu Folge.

Der negative thermische Ausdehnungskoeffizient steigt mit zunehmendem BF-Anteil und hat bei der Zusammensetzung 60BF-40PT einen Wert von $-3,92 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [48].

Verschiedene BF-PT-Pulver stellten Sheng et al. [49] über einen Sol-Gel-Prozess her und untersuchten sie mit DTA-TG, XRD, BET und IR-Spektroskopie. Die reinen Pulver, die aus dem Gel (ohne Kalzinierung) entstanden, hatten eine Partikelgröße von 1-2 μm (BET).

2.3.2 Dünne Filme

Hongri et al. [50] stellten durch das Sol-Gel-Verfahren verschiedene BF-PT-Filme auf $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Substraten her. Die Filme haben bei RT sowohl ferroelektrische als auch ferromagnetische Eigenschaften. Mit zunehmendem PT-Anteil steigt die remanente Polarisierung und die Möglichkeit, größere elektrische Felder anzulegen. Die maximale Magnetisierung wurde bei Filmen mit 95 at% BF erreicht.

Verschiedene Lösungen von BF-PT wurden durch chemische Abscheidung aus der Lösung („Chemical solution deposition“, CSD) von Sakamoto et al. [51] auf einem $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ -Substrat abgeschieden. Die dünnen Filme waren schwach magnetisch bei RT und wiesen eine hohe Leitfähigkeit auf, die jedoch durch Mn-Dotierung verringert werden konnte und somit die ferroelektrischen Eigenschaften der Filme signifikant verbesserten.

Dünne BF-PT-Filme wurden von Chen et al. [52] durch PLD („Pulsed laser deposition“) bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken auf $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ -Substraten synthetisiert. Röntgen-Untersuchungen zeigen, dass die Filme hauptsächlich eine Perowskit-Struktur aufweisen. Die besten Resistivitätseigenschaften hatten die Filme, die bei 6,665 Pa aufgetragen wurden, mit einem dielektrischen Verlustfaktor zwischen 0,017 und 0,041. Eine gesättigte Hysterese dieses Filmes hatte eine remanente Polarisierung von $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und eine Koerzitivfeldstärke von 109 kV/cm.

Die gleichen Autoren [53] präparierten mit PLD sowohl BF-PT-Filme auf $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ -Substraten als auch Filme, die eine ZnO-Schicht zwischen BF-PT und der Elektrode hatten. In beiden Fällen zeigen die XRD-Daten, dass die Filme eine Perowskit-Struktur besitzen, wobei bei den Filmen auf der ZnO-Schicht eine Orientierung vorliegt. Außerdem wurde durch die Zwischenschicht die Leckstromdichte um fast zwei Größenordnungen reduziert, was durch die Bildung einer Schottky-Barriere erklärt wurde. Die reduzierte Leitfähigkeit führt zu deutlich verbesserten ferroelektrischen Eigenschaften.

Dünne Filme aus modifiziertem BF-PT, bei denen zur Verbesserung der piezoelektrischen Eigenschaften 20 at% der Bi^{3+} -Ionen durch La^{3+} substituiert wurden, wurden von Cheng et al. [54] in einem Sol-Gel-Prozess synthetisiert und auf ein $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ -Substrat gebracht. Eine PZT-Schicht zwischen Film und Substrat verbesserte die Haf-

tung und die Sinter Eigenschaften. Die Proben zeigten sowohl in dielektrischen als auch in ferroelektrischen Messungen keine signifikante Leitfähigkeit.

2.3.3 Einfluss des Dotierens auf die (elektrischen) Eigenschaften

Zhu et al. [55] untersuchten die Zusammensetzung 67BF-33PT, die einmal als Reinstoff (BF-PT), einmal in modifizierter Form (BFT-PT), wobei 2% Fe^{3+} durch Ti^{4+} substituiert wurden, und einer Zusammensetzung (BF-PT(O)), die unter O_2 -Zufluss gesintert wurde, vorlag. Die Ergebnisse aus den dielektrischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen, dass BF-PT(O) die geringste und BF-PT die größte Leitfähigkeit der untersuchten Materialien besitzt (Abbildung 2.10).

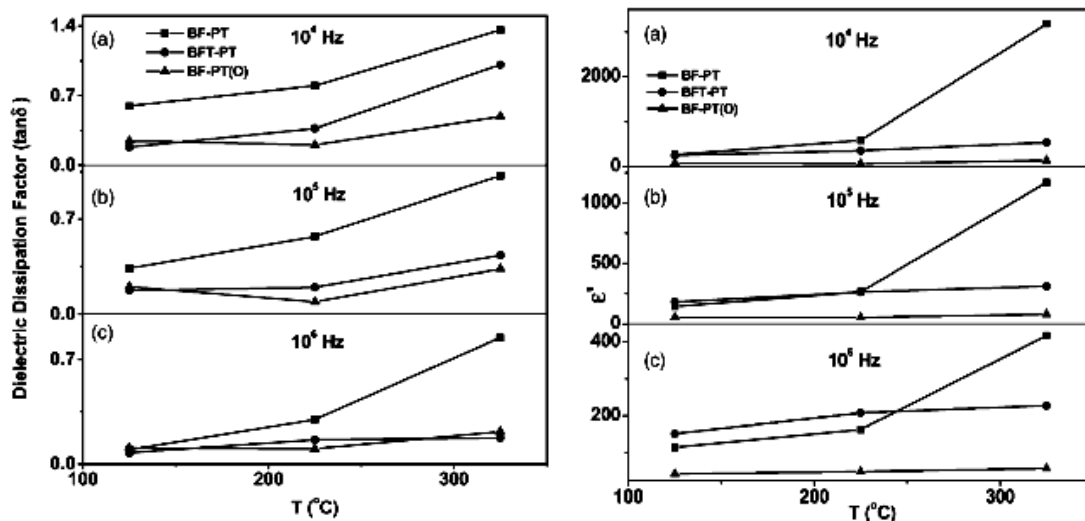


Abbildung 2.10: Dielektrische Konstante (rechts) und Dissipationsfaktor (links) als Funktion der Temperatur für reines und modifiziertes BF-PT bei 10^4 Hz (oben), 10^5 Hz (Mitte), und 10^6 Hz (unten) [55].

Die Autoren schlossen aus den Daten, dass die chemischen Änderungen nicht den Leitfähigkeitsmechanismus verändern, der hauptsächlich aus dem Elektronenhüpfen von Fe^{2+} nach Fe^{3+} und nicht aus ionischen Beiträgen zur Leitfähigkeit herrührt, sondern lediglich die Menge an Fe^{2+} reduzieren.

In einer weiteren Arbeit dieser Autoren [56] substituierten sie teilweise Fe^{3+} durch Ti^{4+} , $0.67\text{Bi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}-0.33\text{PbTiO}_3$ mit $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,04$, und untersuchten die Verbindungen mittels Impedanzspektroskopie. Mit zunehmenden Ti^{4+} -Anteil ver-

ringern sich die elektrischen Verluste (Abbildung 2.11), und die ferroelektrischen Eigenschaften verbessern sich. Die Curie-Temperatur ändert sich jedoch nicht und liegt bei ca. 650 °C.

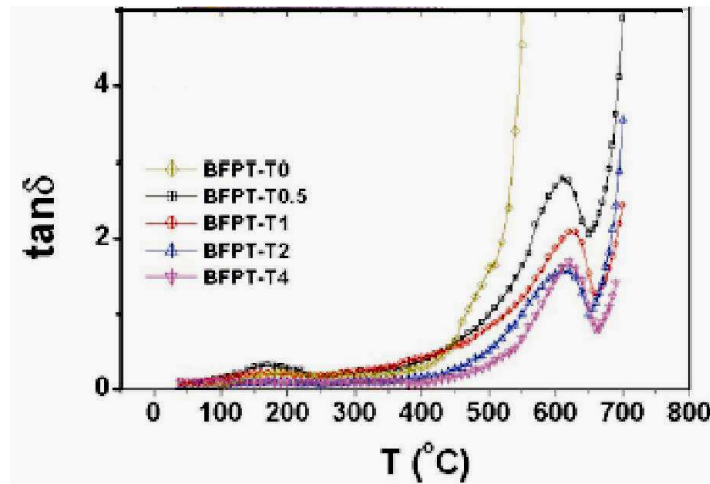


Abbildung 2.11: Verlustfaktor als Funktion der Temperatur für verschiedene $\text{Ti}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse, gemessen bei 10^6 Hz [56].

Sowohl die elektromechanischen Eigenschaften als auch die strukturellen Eigenschaften von modifiziertem BF-PT ($[(\text{Pb,Ln})\text{TiO}_3]_{1-x}[\text{Bi}(\text{Fe}_{1-y}\text{Me}_y)\text{O}_3]_x$ (+0,02mol% Nb_2O_5) mit $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ und $\text{Me} = \text{Mn, Fe, Nb, W}$; $x = 0,2-0,8$; $y = 0-0,2$) wurden von Lu et al. [57, 58] untersucht. Die Zusammensetzung mit den besten Eigenschaften ($\epsilon = 450$, $d_{33} = 130$ pC/N) liegt im Bereich der MPB zwischen $x = 0,5-0,6$.

In einer weiteren Veröffentlichung von Comyn et al. [59] geht es um den Einfluss des B-Platz-Dotierens des PT-Anteils in BF-PT und die Auswirkungen verschiedener BF-PT-Zusammensetzungen auf die Leitfähigkeit und auf die piezoelektrischen Eigenschaften. Die Zusammensetzung 60BF-40PT zeigt die besten piezoelektrischen Eigenschaften, da sie einfacher zu polen war als die Zusammensetzung mit 70BF-30PT bzw. 80BF-20PT. Die Leitfähigkeit wurde durch Zugabe von bis zu 0,2 mol% Sb zunächst reduziert, stieg danach jedoch wieder an, was von den Autoren als eine Änderung des Leitungsmechanismus von p-leitend nach n-leitend interpretiert wurde.

Giniewicz et al. [60, 61] untersuchten die piezoelektrischen Eigenschaften von mit Mn-dotiertem BF-PT ($(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_x)\text{O}_3$) in einer Polymermatrix mit dem Ziel, diese Zusammensetzung als Material für Hydrophone zu benutzen. Die Mn-Dotierung

soll die Elektronenfreisetzung durch Oxidation von Fe ($\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$) verringern und so die Resistivität der Komposition erhöhen, um das Material besser polen zu können.

Mit dem Effekt der Substitution von Ga für Fe in BF-PT auf die (piezoelektrischen, dielektrischen, strukturellen) Eigenschaften beschäftigten sich Cheng et al. [62, 63]. Die Zugabe von Ga erhöht die Resistivität (bis zu ca. $10^{12} \Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur) und das c/a-Verhältnis (Abbildung 2.12, links) und reduziert den Verlustfaktor, was mit der Änderung in der Resistivität (Abbildung 2.13) korreliert. Die Ursache dieser verringerten Leitfähigkeit führen die Autoren auf eine durch die Ga-Substitution bedingte Unterdrückung der Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} zurück. Die höchste Curie-Temperatur der modifizierten BF-PT-Zusammensetzungen liegt bei ca. 550°C (Abbildung 2.12, links).

Das unterschiedliche Aussehen der Polarisationskurven (Abbildung 2.12, rechts) erklären Cheng et al. damit, dass Spannungen zwischen geschalteten und ungeschalteten Bereichen durch Anlegen eines elektrischen Feldes dazu führen, dass die magnetische Symmetrie gebrochen wird. Dies soll zu einer strukturellen Änderung hin zur rhomboedrischen Symmetrie führen, was die Polarisierbarkeit erleichtern würde.

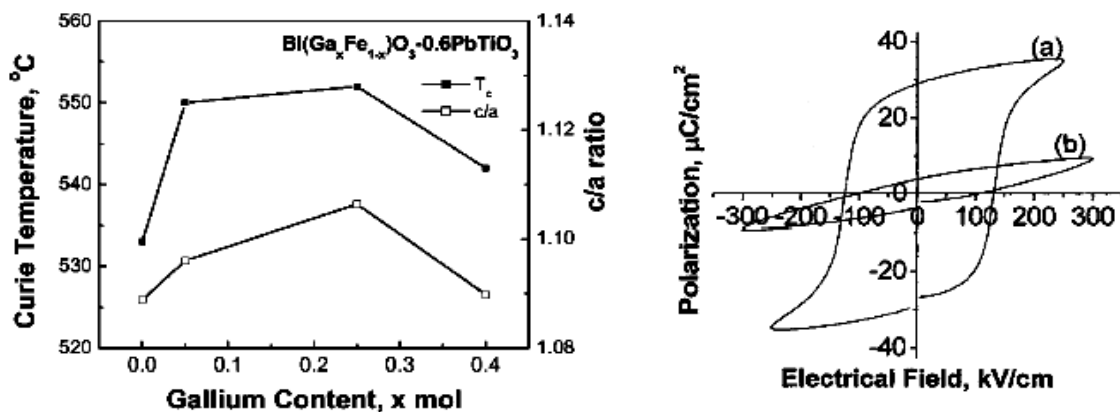
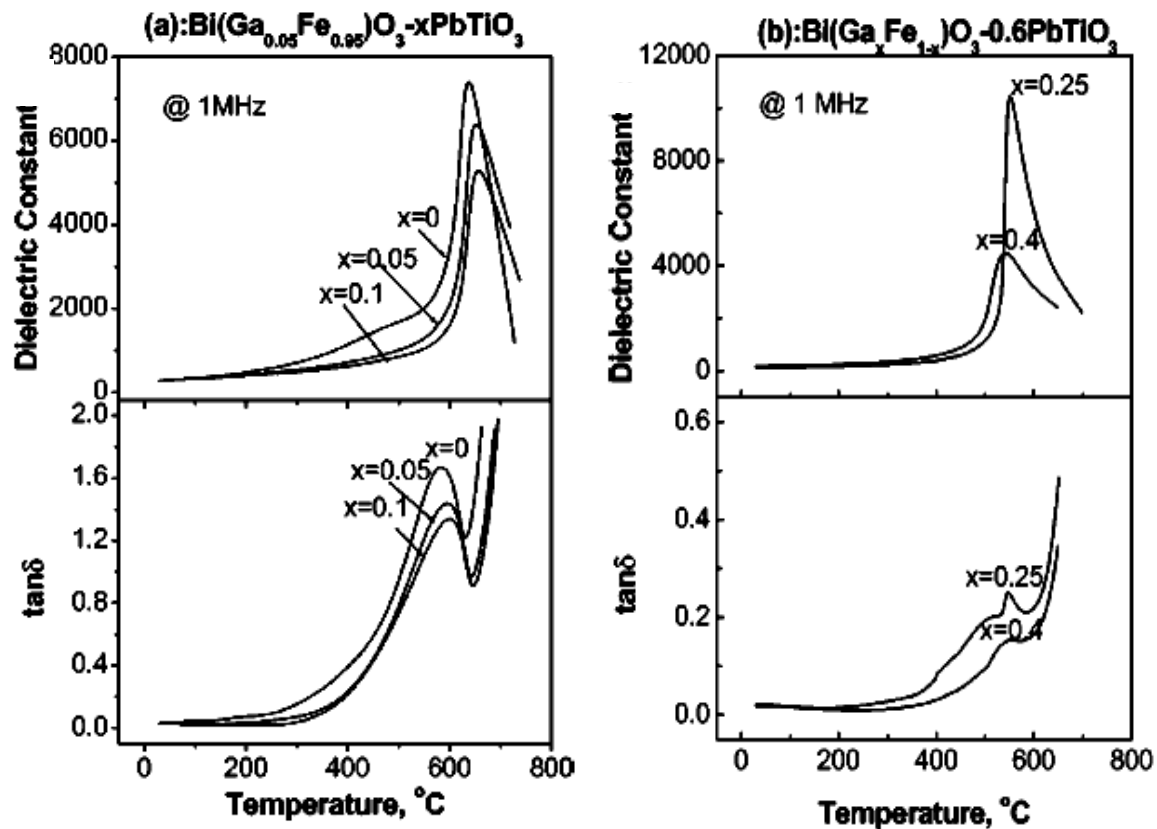


Abbildung 2.12: Curie-Temperatur und c/a-Verhältnis als Funktion des Ga-Anteils (links) [62]; Polarisationskurve bei 10Hz (rechts) einer mit Ga modifizierten 40BF-60PT-Probe, die in (a) nur teilweise mit einer Elektrode versehen ist und die in (b) eine Elektrode über die komplette Probe besitzt [63].



c

Abbildung 2.13: Dielektrische Konstante und Verlustfaktor als Funktion der Temperatur für verschiedene Ga-Dotierungen und verschiedene BF-PT-Zusammensetzungen [62].

Der Einfluss einer La-Substitution für Bi in BF-PT wurde von Cheng et al. in [64] untersucht. Sie konnten zeigen, dass eine Zunahme von La die elektrischen Verluste verringert und somit zu besseren ferroelektrischen Eigenschaften führt. Des Weiteren wurden die magnetischen Eigenschaften verbessert. Jedoch wird durch die Dotierung mit La die Curie-Temperatur und das c/a -Verhältnis verringert.

In weiteren Untersuchungen eruierten Cheng et al. [65-68] einen positiven Einfluss von La-Substitution für Bi in Ga-codotiertem BF-PT (BLGF-PT) für die Verringerung der Leitfähigkeit und der Koerzitivfeldstärke (Abbildung 2.14, links), selbst die piezoelektrischen Eigenschaften (Abbildung 2.14, links) verbesserten sich. Auch in diesem Artikel wird die höhere Resistivität auf die Verringerung des Fe^{2+} -Anteils zurückgeführt. Die Ga-Codotierung sollte sich positiv auf die piezoelektrischen Eigenschaften auswirken und weniger auf die Resistivität. Ein Sinken des c/a -Verhältnisses (Abbildung 2.14, rechts) und der Curie-Temperatur (Abbildung 2.15, links), das sich auch in [64] andeutet, ist aus den Daten deutlich feststellbar. Des Weiteren offenbarte BLGF-PT verbes-

serte magnetische Eigenschaften, da die Felder der Substituenten die Spin-Struktur ändern, die mit der Polarisation der ferroelektrischen Phase über magnetoelektrischen Austausch koppelt.

Die Autoren Cheng et al. [69, 70] reduzierten den Pb-Anteil in BLGF-PT (10 at% La, 5 at% Ga), indem sie es teilweise durch Ba ersetzen. Daraus resultieren leicht gesteigerte piezoelektrische und dielektrische Konstanten, was jedoch auf Kosten einer leicht reduzierten Curie-Temperatur geht (Abbildung 2.15, rechts).

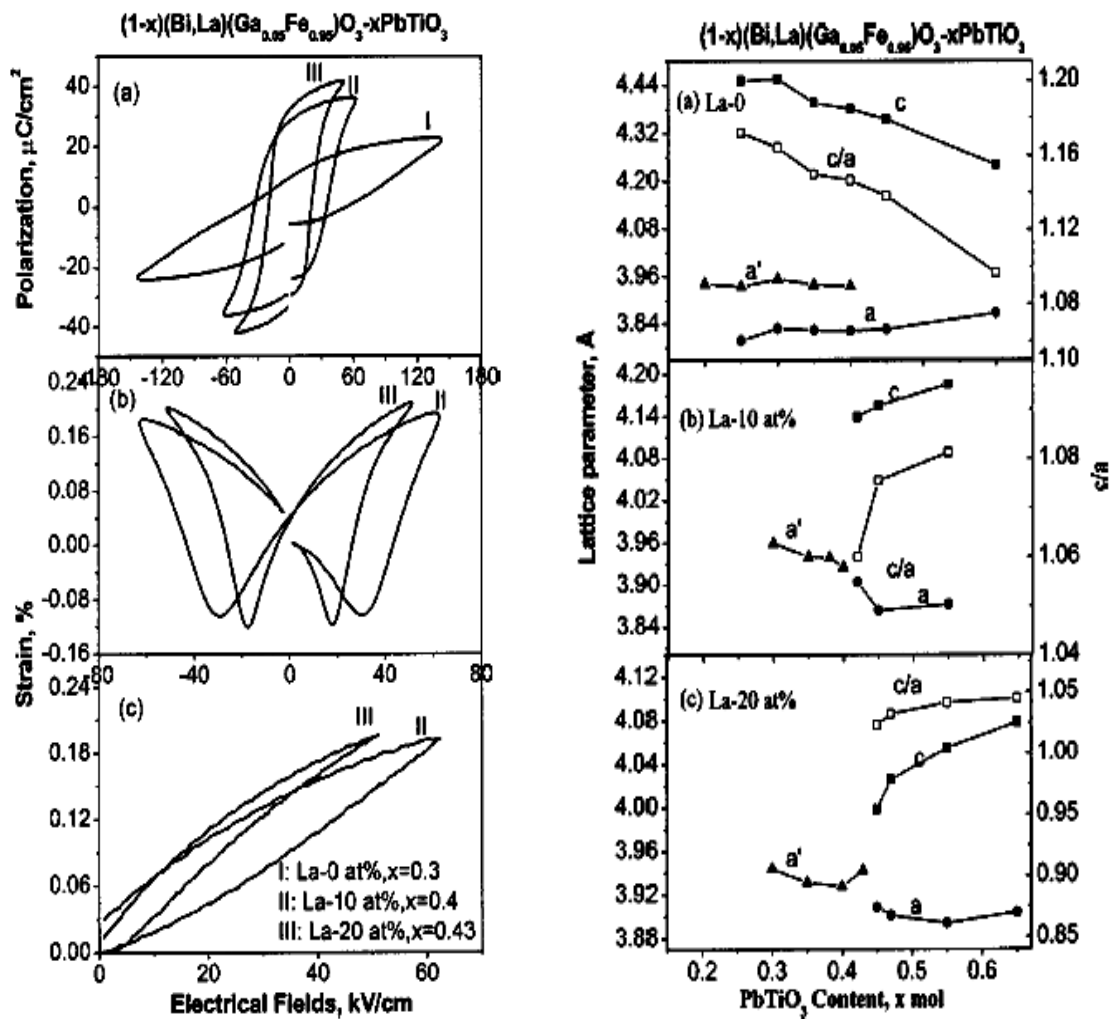


Abbildung 2.14: Polarisations-/Dehnungshysteresis, unipolare Dehnungsmessung (links, von oben nach unten); Gitterkonstanten und c/a-Verhältnis als Funktion des PT-Anteils (rechts) [65].

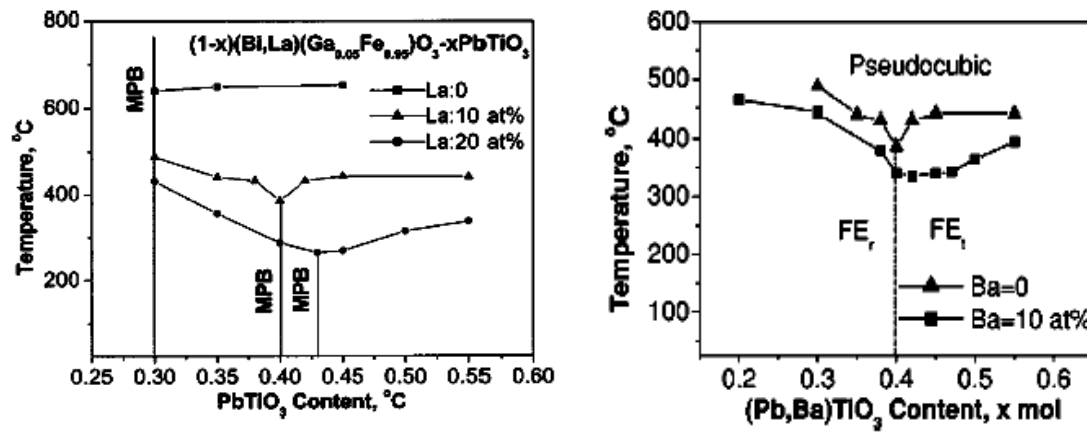


Abbildung 2.15: Phasendiagramm von BLGF-PT für verschiedene La-Konzentrationen (links) [65] und BLGF-PT (10 at% La, 5 at% Ga) (rechts) [69], in dem teilweise Pb durch Ba substituiert wurde.

3 Experimente

In den folgenden Abschnitten wird zunächst die Herstellung von BF-PT-Pulvern verschiedener Zusammensetzungen und die aus ihnen hergestellten gesinterten Proben vorgestellt. Eine Beschreibung der zur Charakterisierung der Proben und Pulver benutzten Untersuchungsmethoden und -parameter komplettiert dieses Kapitel.

3.1 Pulver- und Probenherstellung

Das Ziel dieser Arbeit – die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit von BF-PT – wurde mittels Dotierens verfolgt. Da sich in der Literatur Anhaltspunkte dafür finden, dass Dotierung mit Mangan [71-75] und Niob [4, 76-78] zu einer Steigerung der Resistivität führt, wurden diese Elemente gewählt, wobei der Schwerpunkt in der allgemeinen (Pulver-)Charakterisierung auf den Mn-dotierten/undotierten Pulvern und Proben lag. Komplettiert wurden die Untersuchungen mit einer Akzeptor-Dotierung mit Zink.

Zunächst wurden die nachstehenden verschiedenen BF-PT-Feststofflösungen hergestellt:

- **Mn-dotiertes BF-PT:** $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{Ti}_x)\text{O}_{3+y/2}$
mit $x = 0,25; 0,275; 0,3; 0,325; 0,35; 0,5$ und jeweils $y = 0; 0,003; 0,007; 0,01$
- **Zn-dotiertes BF-PT:** $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Zn}_y\text{Ti}_x)\text{O}_{3-y/2}$
mit $x = 0,3$ und $y = 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,015; 0,02$
und für $x = 0,25; 0,35$ und jeweils $y = 0,0025; 0,005; 0,0075$
- **Nb-dotiertes BF-PT:** $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Nb}_y\text{Ti}_x)\text{O}_{3+y}$
mit $x = 0,3$ und $y = 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,015$

Die Herstellung erfolgte durch Mischen der stöchiometrisch bestimmten Mengen an den Ausgangspulvern Fe_2O_3 , PbO , Bi_2O_3 , TiO_2 und der eventuellen Dotierung mit MnO_2 , ZnO oder Nb_2O_5 . Alle Pulver stammten von der Firma Alfa Aesar und hatten eine Reinheit von mehr als 99 %.

Die Suspensionen aus gemischten Pulvern und Ethanol wurden in Plastikcontainern mit Yttrium stabilisierten Zirkonoxid-Kugeln (3 mm und 5 mm Durchmesser) der Firma Mühlmeier GmbH & Co. KG gefüllt und in einer Planeten-Kugelmühle (Fritsch, Pulverisette 5) bei 180 U/min für 24 h gemahlen. Die Pulver-Ethanol-Gemische wurden eingetrocknet und in einem Achat-Mörser mit Achat-Pistill zerstoßen. Die feinen Pulver wurden in Aluminiumoxid-Tiegel (Alsint, 99,7 % Al_2O_3 , Haldenwanger) gefüllt, dann in einen Nabertherm-Ofen (Modell L9/KM) gestellt und mit einer Aluminiumoxid-Platte abgedeckt, um sie dann bei 800 °C für 4 h zu kalzinieren. Die kalzinierten Pulver wurden wieder gemörsert, mit Alkohol versetzt und in der oben genannten Kugelmühle für 24 h gemahlen. Danach schließt sich wieder ein Trocknungsschritt an, und die Pulver wurden erneut gemörsert.

Die Pulver wurden mit einem Druck von ca. 60 MPa uniaxial zu Biegestäbchen (33 mm x 4,5 mm, Höhe ca. 4 mm) und zylindrischen Proben (Durchmesser 10 mm, Höhe ca. 2 mm) gepresst (Enerpac, Uniaxialpresse VLP). Diese wurden bei einem Druck von 350 MPa kaltisostatisch nachverdichtet (Weber-Presse, KIP 100 E).

Die Grünkörper wurden auf einem Pulverbett aus BF-PT gelegt, mit einem Tiegel abgedeckt und in einem Gero-Ofen (Modell HT RV-VS 150-500/16) gesintert, indem die Grünkörper mit einer Rate von 5 °C/min aufgeheizt wurde. Die Sintertemperatur betrug für die mit Mn- und Nb-dotierten sowie die undotierten Proben 950 °C und wurde für 30 min gehalten. Die Zn-dotierten Proben wurden mit zunehmendem Gehalt an Dotierionen bei hohen Temperaturen mechanisch instabil und zerfielen. Die Sintertemperatur wurde daher dem Zn-Gehalt angepasst. Die Werte sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Zn-Dotierung	0,25 at%	0,5 at%	0,75 at%	1,0 at%	1,5 at%	2,0 at%
Sintertemperatur [°C]	950	900	850	950	850	850

Tabelle 3.1: Sintertemperatur für die verschiedenen Zn-dotierten Proben

Anschließend wurden die Proben mit einer Rate von 5 °C/min auf 700 °C abgekühlt und danach mit einer verringerten Rate von 0,5 °C/min auf Raumtemperatur gebracht. Die Reduzierung der Rate dient der Vermeidung von Spannungen während des Abkühlens. Ein Teil der zylindrischen, gesinterten Proben wurde beidseitig geschliffen und poliert, so dass sie letztlich eine Dicke von 200 µm bis 400µm hatten.

3.2 Charakterisierung

3.2.1 Pulver- und Gefügecharakterisierung

3.2.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Pulver verschiedener Zusammensetzung wurden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht, um ihre Struktur und Homogenität zu überprüfen.

Dafür wurde eine Spatelspitze des Pulvers mittels Kollodium auf einer Acetatfolie fixiert. Die Proben wurden mit einem Pulverdiffraktometer STADI-P der Firma STOE mit Ge-monochromatisierter Cu-K $_{\alpha 1}$ -($\lambda_{\alpha}=1,54056 \text{ \AA}$)-Strahlung in Transmission untersucht. Zur stichprobenartigen Überprüfung der Struktur einiger gesinterter und polierter Proben wurde ein Siemens D 500 Diffraktometer benutzt.

3.2.1.2 Gas-Adsorptionsmessung

Die mittlere Partikelgröße einiger Pulver wurde stichprobenartig untersucht: Bei bekannter Einwaage an Pulver kann bei fester Temperatur die Adsorption eines Gases bei verschiedenen Gasdrücken bestimmt werden. Aus dem Auftrag der Masse des de-/adsorbierten Gases gegen den relativen Gasdruck ergibt sich dann eine Physisorptionsisotherme (Abbildung 3.1).

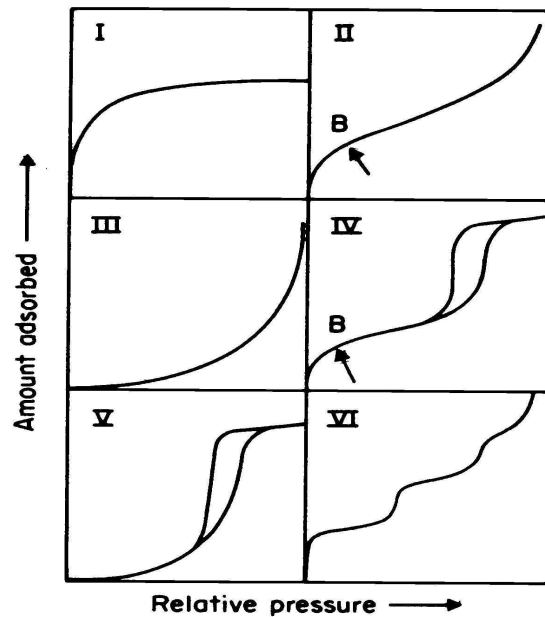


Abbildung 3.1: Verschiedene Typen von Physisorptionsisothermen [79].

Der Verlauf der beinhalteten Isothermen lässt Rückschlüsse auf die Porosität zu, z. B. steht Typ I für einen Feststoff mit Mikroporen und Typ II für ein nicht-poröses Material.

Mit Hilfe der BET-Theorie, benannt nach Brunnauer, Emmett und Teller, unter den Annahmen, dass die Pulveroberfläche homogen ist, dass es keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Gasmolekülen gibt, und dass das Gas physisorbiert wird, kann aus den Isothermen die spezifische Oberfläche S_w des untersuchten Materials bestimmt werden [79, 80]. Damit kann unter der Annahme, dass es sich um ein Pulver mit kugelförmigen Körnern handelt, die mittlere Partikelgröße x mit Hilfe der Dichte des Feststoffes ρ_F wie folgt berechnet werden:

$$x = \frac{6}{S_w \rho_F} \quad (3.1)$$

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte mit dem Sorptionsgerät Autosorb 3B der Firma QUANTACROME, als Adsorbat wurde Stickstoff verwendet.

3.2.1.3 Laserbeugungsmessung

Die Laserbeugung liefert Aufschluss auf die Partikelgröße und deren Verteilung, indem sie die Beugung α eines monochromatischen Lichtstrahls mit Wellenlänge λ detektiert, die umgekehrt proportional zur Partikelgröße x ist so dass gilt: $\alpha = 1,22 \frac{\lambda}{x}$.

Die Messung wurde mit der Analysette 22 Compact der Firma Fritsch, die Partikelgrößenbestimmung in einem Bereich von 0,3 μm bis 300 μm zulässt, durchgeführt. Dafür wurde eine sehr geringe Menge an Pulver ausgewählter Zusammensetzungen in Wasser dispergiert, in den Messzellenbereich des Geräts geleitet und unter Ultraschallbehandlung (zur Dispergierung) analysiert.

3.2.1.4 Dichtebestimmung

Zur Dichtemessung der gesinterten Proben (mindestens zwei Proben je Zusammensetzung und pro ausgewähltem Dotierungsgrad) wurde die Archimedische Methode in Anlehnung an ASTM Standard C 20-00 herangezogen [81]. Danach ergibt sich die Dichte ρ aus der Trockenmasse m_t der Probe, der Masse m_w der gesättigten Probe im Wasser, der Masse m_L der gesättigten Probe an Luft und der Dichte ρ_w des Wassers.

$$\rho = \rho_w \frac{m_t}{m_w - m_L} \quad (3.2)$$

3.2.1.5 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM) mit energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur Beobachtung des Gefüges der verschiedenen Proben kam das hochauflösende Rasterelektronenmikroskop (HREM), Philips XL 30 FEG, im Sekundärelektronen-Modus (SE-Modus) zum Einsatz. Hierzu wurden zunächst die geschliffenen und polierten Proben thermisch geätzt, indem sie für ca. 30 min einer Temperatur von 850 $^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt wurden. Zur Vermeidung von elektrostatischer Aufladung während der

HREM-Abbildung wurden die Proben mit Gold besputtert, bis die Schicht eine Dicke von ca. 10 nm hatte.

Zur Überprüfung der Homogenität der Proben wurden verschiedene Stellen auf den polierten und mit Gold besputterten Proben im SE- als auch BSE („Backscattered electrons“, zurückgestreuten Elektronen)-Modus beobachtet. Anschließend wurde an diesen Stellen die Probenzusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie („Energy dispersive X-ray“, EDX) bestimmt (EDAX, CDU-Detektor). Die Analyse der Zusammensetzung kann aber aufgrund der begrenzten Genauigkeit der Methode nur als Hinweis auf eventuelle Fehler bei der Herstellung dienen.

3.2.1.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Untersuchung der Mikrostruktur durch ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM, FEI CM 12) wurde von Herrn Dr. A. Srivastava, der als Gast im Fachbereich Geowissenschaften (TU Darmstadt), Fachgebiet Geomaterialwissenschaft unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Kleebe, weilte, durchgeführt:

Aus Dünnschliffen von BF-PT-Proben verschiedener Zusammensetzungen (250 µm bis 300 µm dick) wurden mit einem Ultraschallbohrer (Gatan, Modell 601) Scheiben von ca. 3 mm Durchmesser geschnitten und auf Dicken zwischen 140 µm und 180 µm - geschliffen. Schließlich wurden sie auf 10 µm bis 15 µm gedimpelt (Gatan, Modell 656), um sie durch Ionendünnung (Gatan, Modell Dual Ion Milling System 600: Betriebsspannung 5 kV, Einfallswinkel 17°) in eine keilförmige Gestalt zu bringen. Im Randbereich der Proben, der zur Beobachtung genutzt wird, sind sie zwischen 20 nm und 100 nm dünn. Auf die Proben wurde eine dünne Kohlenstoffschicht aufgesputtert, um eine elektrostatische Aufladung während den TEM-Aufnahmen zu verhindern.

3.2.2 Simultane Thermoanalyse und temperaturabhängige E-Modul-Bestimmung

3.2.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) - Thermogravimetrie (TG)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt die Wärmekapazität einer Probe, indem die Energie, die zum Heizen des Probeniegels mit konstanter Heizrate

benötigt wird, mit der verglichen wird, die zum gleichzeitigen Heizen eines leeren Referenztiegels aufgewandt werden muss. Die Methode gibt somit Aufschlüsse über Reaktionen und Phasenumwandlungen der Probe.

Die Thermogravimetrie (TG) liefert Informationen über die Masseänderung der Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit, indem die Probe während des Ablaufs eines Temperaturprogramms gewogen wird.

Beide Methoden [82, 83] wurden gleichzeitig in der simultanen Thermoanalyse von Netzsch (Modell 429) von Frau Dipl.-Ing. C. Fasel aus dem Fachgebiet Disperse Feststoffe durchgeführt. Einige Milligramm einer gesinterten Probe wurden in einem Aluminiumoxid-Tiegel gegeben, und der Wärmestrom wurde unter Druckluft-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 °C mit einer Heizrate von 30 °C/min gemessen. Anschließend wurde die Probe mit 16 °C/min auf 360 °C gekühlt und der resultierende Wärmestrom aufgezeichnet.

3.2.2.2 Temperaturabhängige E-Modul-Bestimmung

Die Bestimmung des E-Moduls, die Aufschluss über Mikrorissbildung geben kann [84], erfolgte nach der Resonanzfrequenzmethode entsprechend der ASTM-Norm E 1876-99 [85, 86], indem die frei gelagerte Probe durch einen kurzen Impuls zum Schwingen angeregt wurde. Der E-Modul E ergibt sich aus der gemessenen Resonanzfrequenz f , der Probenmasse m und der Geometrie der Probe (Länge l , Breite b , Dicke d) nach folgender Formel:

$$E = 0,9465 \frac{mf^2 l^3}{bd^3} T \quad (3.3)$$

T ist ein Korrekturterm mit der Poisson-Zahl ν und ergibt sich wie folgt:

$$T = 1 + 6,585 \left(1 + 0,072\nu + 0,8109\nu^2 \right) \left(\frac{d}{l} \right)^2 - 0,868 \left(\frac{d}{l} \right)^4 - \left[\frac{8,34 \left(1 + 0,2023\nu + 2,173\nu^2 \right) \left(\frac{d}{l} \right)^4}{1 + 6,338 \left(0,1408\nu + 1,536\nu^2 \right) \left(\frac{d}{l} \right)^4} \right] \quad (3.4)$$

Das Experiment wurde mit der RFDA-HT1750 der Firma Integrated Material Control Engineering (IMCE) durchgeführt. Die Aufhängung der Biegestäbchen erfolgt mittels Platin-Rhodium-Drähten, die sich in den zuvor aus den Probeneigenschaften, ihrer Geometrie und Masse, berechneten Schwingungsknoten befinden. Zusätzliche an diesen Punkten angebrachte Gewichte stabilisieren die Position der Stäbchen.

Die akustische Schwingung der Probe, die durch einen Impulsgeber angeregt wird, wird über ein Aluminiumoxid-Rohr an ein Mikrofon übertragen, so dass das Signal schließlich in einem Messcomputer analysiert wird.

Die Proben wurden mit einer Heiz-/Kühlrate von 5 °C/min als auch 10°C/min temperiert, wobei teilweise Haltezeiten von 30 min bei 100 °C und 200 °C eingebracht wurden, um thermodynamische Effekte zu eruieren. Beim Abkühlen ist jedoch zu beachten, dass diese Raten nicht aufrechterhalten werden können, da die Isolierung des Ofens die Wärmeabgabe behindert und der Ofen nicht aktiv gekühlt werden kann.

Der Temperaturbereich der Messung erstreckte sich von Raumtemperatur bis 850 °C und die Bestimmung des E-Moduls wurde alle 30 s bzw. 60 s durchgeführt.

3.2.3 Elektrische Charakterisierung

3.2.3.1 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist eine nützliche Methode, um das elektrische Verhalten elektrochemischer Komponenten zu untersuchen. Dafür wird ein kleines Wechselspannungssignal von ca. 100 mV über einen großen Frequenzbereich an das zu untersuchende System angelegt. Das von der Probe durch ihre Kapazität und ihrem elektrischen Widerstand veränderte Signal wird detektiert. Aus dem Vergleich der beiden Signale erhält man dann Aufschluss über die elektrischen Eigenschaften der gesamten Probe, die sich aus unterschiedlichen Signalbeiträgen, wie z. B. der der Probenelektroden oder bei Keramiken dem Beitrag der Körner und Korngrenzen, zusammensetzen. Mit Hilfe von Äquivalentschaltkreisen, die z. B. sich aus in Reihe und/oder in Serie geschaltete Widerstände und Kondensatoren zusammensetzen können, lässt sich das Gesamtsignal des Systems modellieren und einzelne Beiträge des Signals gewissen Bereichen und Eigenschaften der Probe zuordnen. Für eine detaillierte Beschreibung der Modellierung und der physikalischen Interpretation der Impedanzdaten sei auf [87, 88] verwiesen.

Zur Durchführung der Messung wurden zwei Messbrücken von Hewlett Packard benutzt: Für den Frequenzbereich von 20 Hz bis 75 kHz kam das Modell 4284A zum Einsatz, und für den Bereich von 75 kHz bis 20 MHz wurde das Modell 4285A verwendet. Die Messbrücken wurden über Platin-Drähte und Silberkontakte mit den Elektroden der Probe (jeweils eine Probe je Zusammensetzung und pro Dotierungsgrad) kontaktiert. Die Probenelektrode bestand aus einem bei 500 °C eingebrannten Silberleitlack (Conrad Electronic), der auf die zuvor geschliffenen Kreisflächen der zylinderförmigen gesinterten Proben (Durchmesser: ca. 8 mm, Höhe: 1,7 mm bis 1,9 mm) aufgetragen wurde. In der Messung wurden die Kapazität C_p und der Verlustfaktor D der Probe bestimmt. Daraus wurde die Leitfähigkeit σ und die relative Permittivität ε der Probe wie folgt ermittelt:

$$\sigma = \frac{d}{A} \omega C_p D \quad (3.5)$$

$$\varepsilon = \frac{C_p}{C_0} \quad (3.6)$$

Hierin bezeichnet d die Dicke der Probe, A die Elektrodenfläche, ω die Kreisfrequenz und $C_0 \left(= \varepsilon_0 \frac{A}{d} \right)$ die Vakuumkapazität.

Die Proben wurden mit einer Heiz-/Kühlrate von 5 °C/min in einem Temperaturbereich von 60 °C bis 730 °C untersucht, wobei alle 10 °C eine Messung stattfand.

3.2.3.2 Temperaturabhängige Resistivitätsmessung

Die Bestimmung der Resistivität ρ erfolgte durch Messen der Stromdichte j bei angelegtem elektrischen Feld E , respektive durch das Messen des Stromes I bei gegebener Gleichspannung U . Die Resistivität, die auch als Kehrwert der Leitfähigkeit σ beschrieben werden kann, lässt sich somit aus der Beziehung $j = \sigma E$ ermitteln.

Die geschliffenen und polierten Proben (jeweils zwei Proben je Zusammensetzung und pro Dotierungsgrad) mit Dicken von 200 µm bis 400 µm wurden dafür mit kreisförmigen Elektroden aus getrocknetem Silberleitlack (Conrad Electronic), die einen Durchmesser von ca. 6 mm hatten, versehen. Die Stromstärke bei angelegter Spannung (Hochspannungsquelle: FuG Elektronik GmbH, HCB 14-12500 bzw. HCB

20M-2000) wurde mit einem Digitalmultimeter gemessen. Um Durchschläge zu vermeiden, geschah dies in einem Ölbad (Lauda, Ultra 300). Als Messtemperaturen wurden 100 °C und 150 °C gewählt.

Die Stromstärkemessung wurde bei einem hohen Gleichfeld begonnen, das für ca. 2 min an der Probe angelegt wurde, und die Feldstärke wurde anschließend sukzessive, alle 30 s, verringert.

Aus den j-E-Messkurven wurde die Resistivität ρ_t bei angelegtem Feld E_t und Stromdichte j_t , wobei t ein Laufindex darstellt, wie folgt bestimmt:

$$\rho_t = \frac{E_t - E_{t-1}}{j_t - j_{t-1}} \quad (3.7)$$

3.2.3.3 Polarisations- und Dehnungsmessungen

Die Großsignalmessung der Polarisation $P(E)$ und der Dehnung $S(E)$ wurde mit dem in Abbildung 3.2 dargestellten Aufbau realisiert. Mittels eines Hochspannungsnetzteils (FuG Elektronik GmbH, HCB 14-12500), das von einem Funktionsgenerator (Hewlett Packard 33120A) angesteuert wurde, wurde ein sinusförmiges Signal mit einer Frequenz von 100 mHz an die Probe (jeweils zwei Proben je Zusammensetzung und pro Dotierungsgrad) gelegt. Die Amplitude betrug zu Beginn der Messung 6 kV/mm. Sie wurde dann in Schritten von 1 kV/mm bis zum Versagen der Probe erhöht. Die polierten Proben (200 µm bis 400 µm dick) hatten, wie bei der Resistivitätsmessung, kreisförmige Elektroden (ca. 6 mm Durchmesser) aus getrocknetem Silberleitlack (Conrad Electronic) und befanden sich bei der Messung in einem Bad aus Silikonöl (Wacker Chemie AG, AK 35), um Durchschläge zu vermeiden.

Die Elektroden der Proben wurden über zwei abgerundete Metallspitzen kontaktiert. Eine Spitze war fixiert, die andere war ein beweglicher Teil des linearen Wegaufnehmers („Linear variable displacement transducer“, LVDT) der Firma Hottinger Baldwin Messtechnik (Modell W1T3), der eine Auflösung der Dehnung von 20 nm erlaubt. Der LVDT war mit einer Dehnungsmessbrücke (Hottinger Baldwin Messtechnik, MGC MC55) verbunden. Die Polarisationsänderung $P(U)$ ergibt sich aus

dem Spannungsabfall an einem Messkondensator C_{Mess} von $10 \mu\text{F}$ ($\gg C_{\text{Probe}}$) und der Elektrodenfläche A .

$$P = \frac{C_{\text{Mess}} U}{A} \quad (3.8)$$

Die Dehnung ergibt sich aus dem Spannungssignal der Dehnungsmessbrücke und der Dicke der Probe. Die piezoelektrische Konstante d_{33} ergibt sich als Differenzenquotient aus der Dehnungsänderung ΔS und der Änderung des elektrischen Feldes ΔE :

$$d_{33} = \frac{\Delta S}{\Delta E} \quad (3.9)$$

Die zum anliegenden elektrischen Feld proportionale Spannung des Frequenzgenerators, die am Messkondensator anliegende Spannung und das Spannungssignal der Dehnungsmessbrücke wurden über einen Analog-Digital-Wandler (Vallen Systeme GmbH, AMS 3) an einen Messcomputer übermittelt.

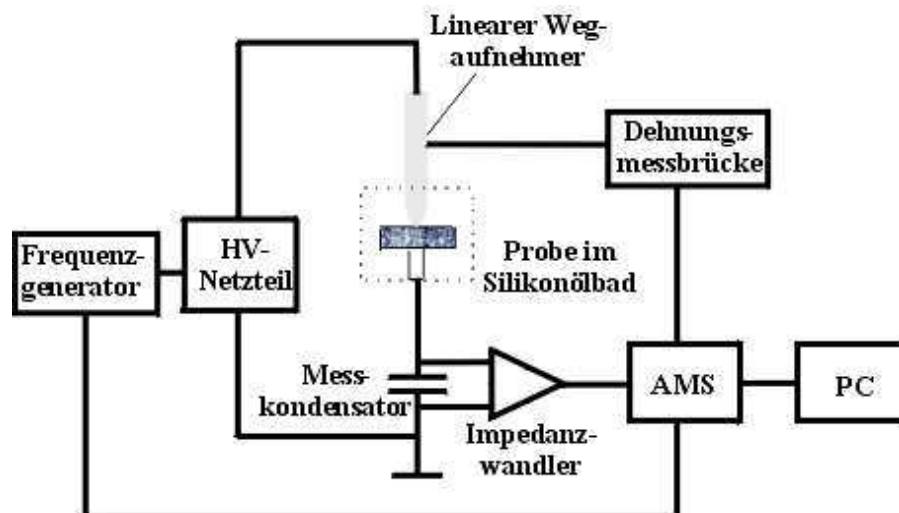


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Großsignalmessung der Polarisation $P(E)$ und Dehnung $S(E)$.

4 Ergebnisse

Dieses Kapitel zeigt die Ergebnisse, die in drei Bereiche gegliedert sind. Zunächst erfolgt die Darstellung der Pulver- und Gefügecharakterisierung. Der Schwerpunkt der Arbeit ist auf die Zusammensetzungen im Bereich bzw. nahe der MPB gerichtet, deshalb wurden die Zusammensetzungen zwischen 65 at% BF und 75 at% BF gewählt [35, 37]. Dies liegt zu einem an den erhöhten dielektrischen, piezoelektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften, aber auch an der hohen Tetragonalität mit einem c/a -Verhältnis von bis zu 1,18 bei der Zusammensetzung 70BF-30PT [40]. Somit steckt in diesen Proben ein großes Potenzial hohe Dehnungen zu erreichen. Jedoch könnte diese hohe Tetragonalität auch zu so hohen Eigenspannungen führen, dass es zur Bildung von Mikrorissen kommt. Die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie als auch durch die im zweiten Untersuchungsbereich benutzte temperaturabhängige Bestimmung des E-Moduls sollen dieser Fragestellung der Mikrorissbildung nachgehen. Komplettiert wird dieser zweite Ergebnisteil durch die Untersuchung des Wärmestromes durch DSC. Abschließend werden die für die Arbeit besonders relevanten Resultate der elektrischen Messungen vorgestellt.

4.1 Pulver- und Gefügecharakterisierung

4.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Diffraktogramme in Abbildung 4.1 bis 4.7 zeigen verschiedene Zusammensetzungen mit verschiedenen Dotierelementen bei unterschiedlichem Dotiergehalt. Generell ist daraus zu erkennen, dass keines der verwendeten Dotierelemente eine signifikante Änderung der Struktur verursachte.

Dies ist exemplarisch in den Abbildungen 4.3, 4.6 und 4.7 dargestellt, die die Zusammensetzung 70BF-30PT für die Mn-, Zn- bzw. Nb-Dotierung zeigen.

Abbildung 4.1 stellt die Diffraktogramme der Mn-dotierten Pulver mit der Zusammensetzung 50BF-50PT dar. Deutlich erkennbar an der Reflexaufspaltung bei ca. 22° und der des Hauptreflexes bei ca. 32° besitzt diese Zusammensetzung eine tetragonale Struktur. Eine signifikante Änderung durch die Zugabe von Mn ist nicht feststellbar.

Mit größerem BF-Anteil und gleichzeitig verringertem PT-Anteil ändert sich die Struktur von einer tetragonalen hin zu einer rhomboedrischen. Diese Entwicklung ist in den Abbildungen 4.2 bis 4.4 gezeigt. Der tetragonale (001)-Reflex verschwindet mit zunehmendem BF-Gehalt. Der Hauptreflex, der sich aus zwei tetragonalen Reflexen an den Flanken und einem rhomboedrischen Reflex dazwischen zusammensetzt, wird schmaler und besteht bei der Zusammensetzung 75BF-25PT (Abbildung 4.4) fast nur noch aus dem rhomboedrischen Reflex. Das bedeutet, dass bei einer Zusammensetzung zwischen 65 at% BF und 75 at% BF ein Übergang über eine morphotrope Phasengrenze stattfindet, in der sowohl die tetragonale als auch die rhomboedrische Phase vorliegt, zu einer fast vollständig rhomboedrischen Phase bei 75 at% BF.

Parallel zu dieser Entwicklung taucht ein weiterer Reflex bei $27,5^\circ$ auf, der in Abbildung 4.4 markiert ist. Dieser ist ein Hinweis auf eine Fremdphase, die auf nicht reagiertes Bi_2O_3 hindeutet. Bei gesinterten Proben verschwindet dieser Reflex im Untergrund. Dies ist in Abb. 4.5 am Beispiel der mit 1 at% Mn dotierten Probe mit der Zusammensetzung 75BF-25PT dargestellt.

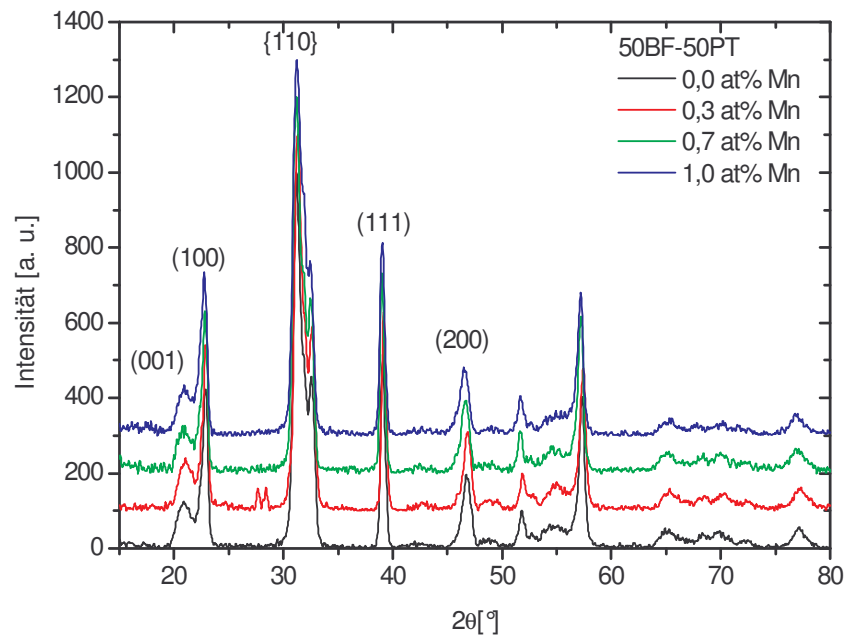


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramme der Mn-dotierten Pulver mit der Zusammensetzung 50BF-50PT.

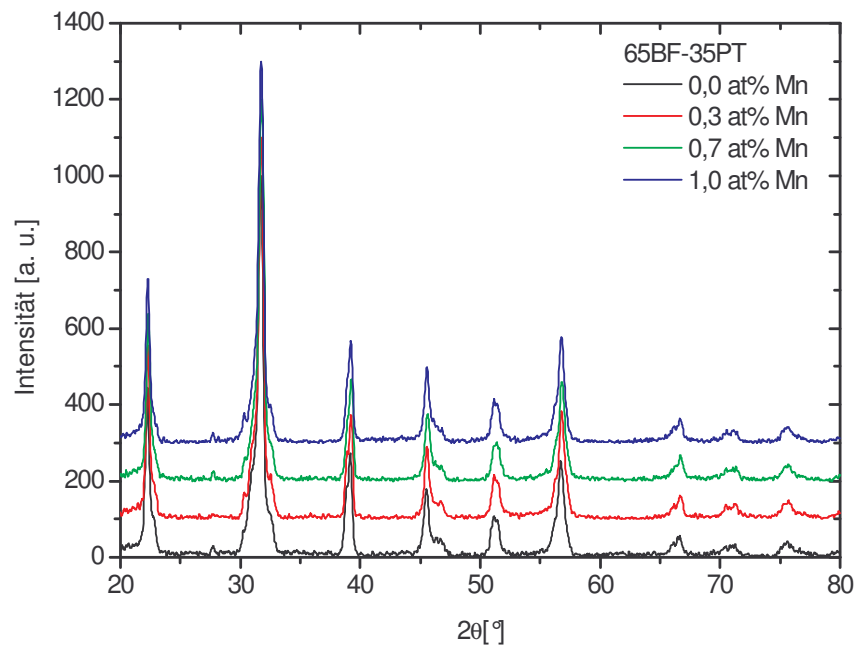


Abbildung 4.2: Röntgendiffraktogramme der Mn-dotierten Pulver mit der Zusammensetzung 65BF-35PT.

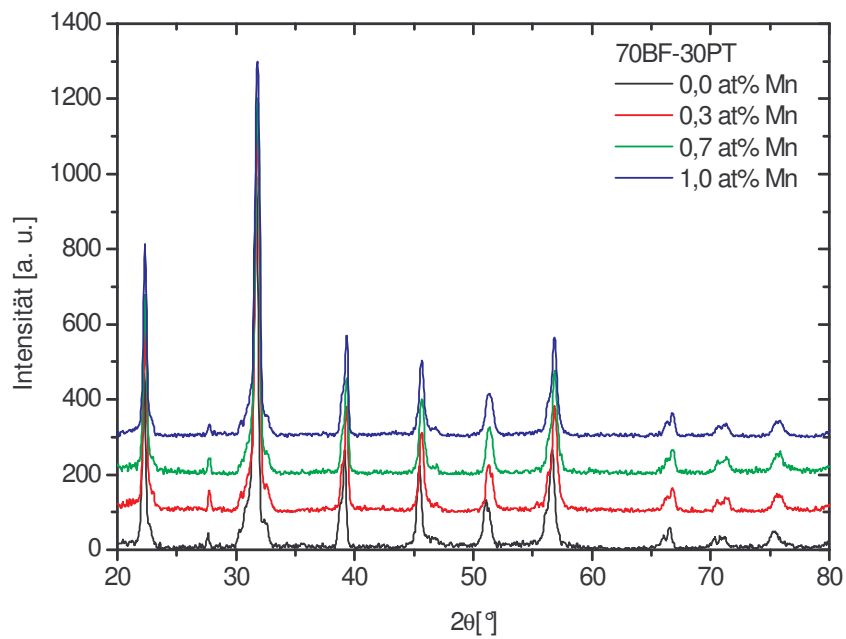


Abbildung 4.3: Röntgendiffraktogramme der Mn-dotierten Pulver mit der Zusammensetzung 70BF-30PT.

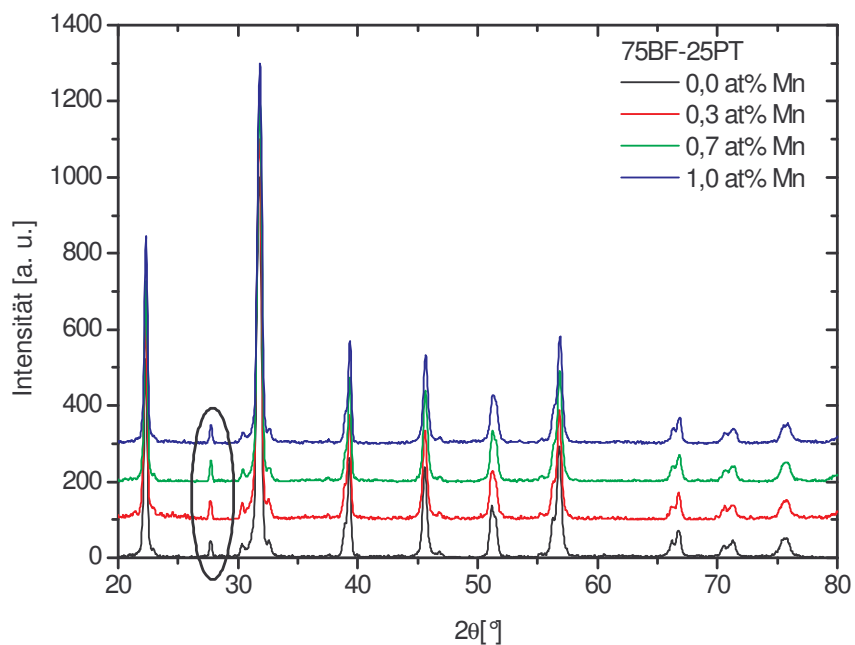


Abbildung 4.4: Röntgendiffraktogramme der Mn-dotierten Pulver mit der Zusammensetzung 75BF-25PT. Der eingekreiste Bereich kennzeichnet einen Reflex, der durch eine Fremdphase verursacht wurde.

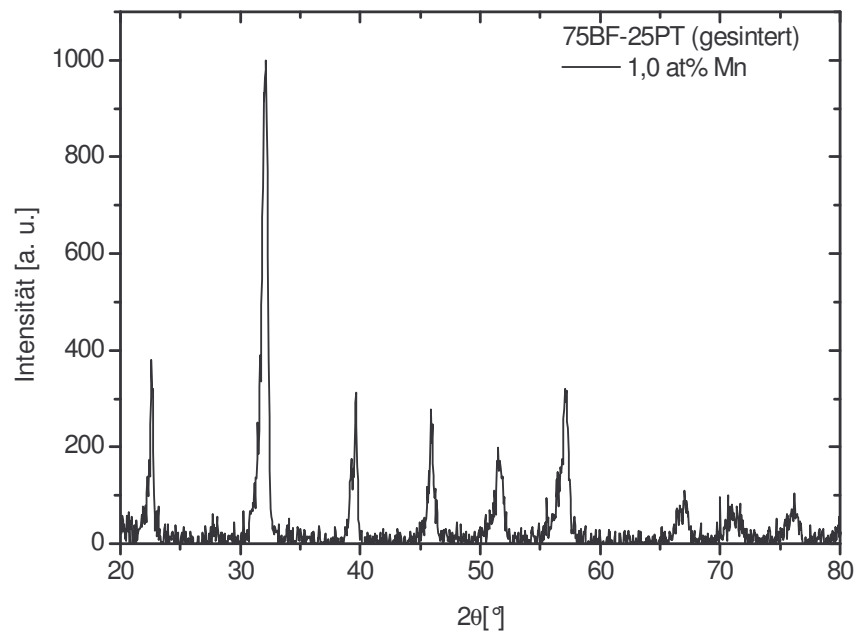


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramm einer mit 1 at% Mn-dotierten gesinterten Probe der Zusammensetzung 75BF-25PT.

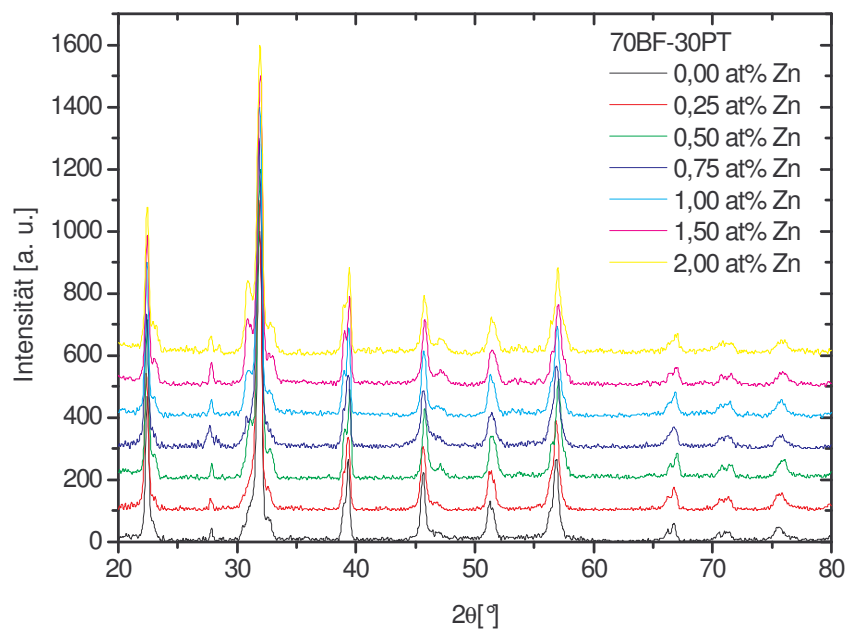


Abbildung 4.6: Röntgendiffraktogramme der Zn-dotierten Pulver mit der Zusammensetzung 70BF-30PT.

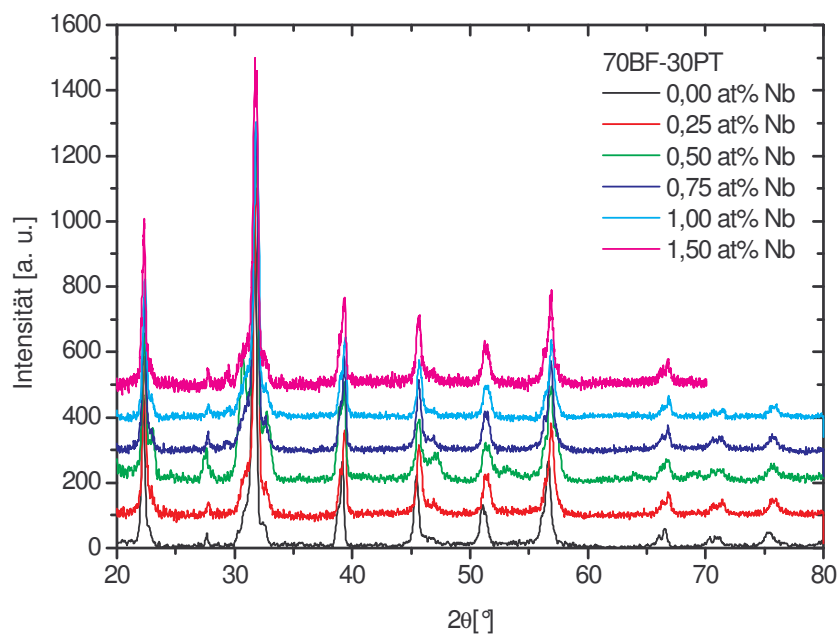


Abbildung 4.7: Röntgendiffraktogramme der Nb-dotierten Pulver mit der Zusammensetzung 70BF-30PT.

4.1.2 Partikelgröße (Gas-Adsorption, Laserstreuung)

Die Bestimmung der Partikelgröße ausgewählter undotierter und Mn-dotierter Pulver, die der Überprüfung der Eignung für den späteren Sintervorgang diene, wurde mittels Gas-Adsorption und Laserstreuung, durchgeführt.

Die Physisorptionsisothermen der Mn-dotierten Pulver mit einer Zusammensetzung von 70BF-30PT und verschiedener undotierter Zusammensetzungen sind in Abbildung 4.8 bzw. 4.9 wiedergegeben. Deutliche Unterschiede zwischen den Kurven sind nicht zu erkennen. Der Verlauf der Kurven weist darauf hin, dass die Pulver über Mikroporen (< 2nm) verfügen.

Aus den ermittelten spezifischen Oberflächen für die verschiedenen Pulver ergeben sich für die mittleren Partikelgrößen Werte in einem Bereich zwischen 280 nm und 320 nm (Tabelle 4.1). Diese Größen sind zweckmäßig für den anschließenden Sintervorgang.

Zusammensetzung	Dotierung	Spezifische Oberfläche [m ² /g]	Partikelgröße [nm]
65BF-35PT	0,0	2,5	320
70BF-30PT	0,0	2,7	280
	0,3	2,5	305
	0,7	2,7	280
	1,0	2,7	280
75BF-25PT	0,0	2,5	305

Tabelle 4.1: Aus der Gas-Adsorption bestimmte spezifische Oberfläche und die daraus berechneten Partikelgrößen für verschiedene Zusammensetzungen und Mn-Dotierungen.

Die Abbildungen 4.10 und 4.11 zeigen die aus der Laserstreuung ermittelten Partikelgrößen und deren Verteilung sowohl für die undotierten als auch für die Mn-dotierten Pulver, die mittels Ultraschall in Wasser dispergiert wurden. Das Maximum der Verteilung bei allen Pulvern liegt bei ca. 2 µm und stellt somit ein Vielfaches der in Tabelle 4.1 bestimmten Partikelgröße dar. Der Unterschied resultiert aus der Bildung von Agglomeraten, die durch Ultraschall nicht vollkommen aufgelöst werden können.

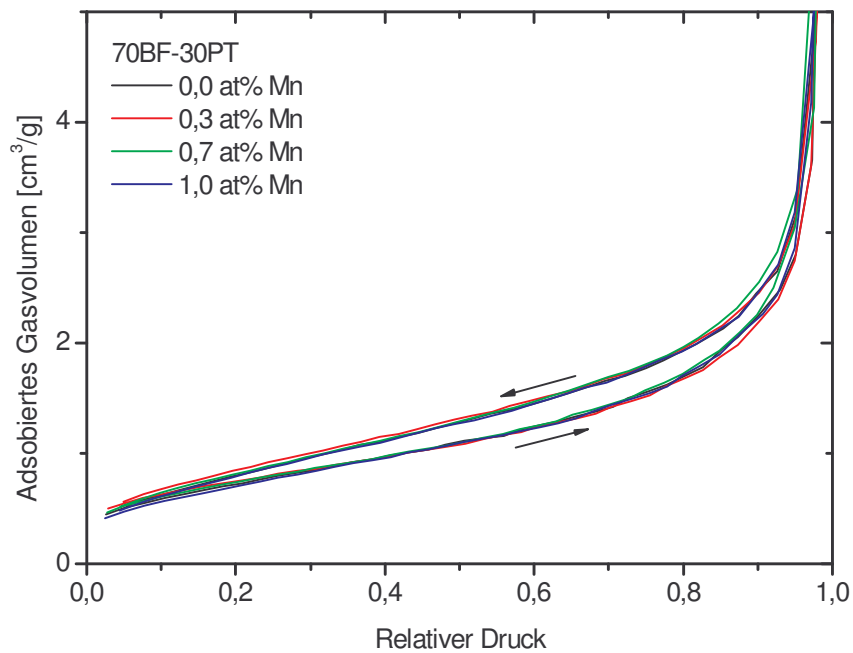


Abbildung 4.8: Physorptionisothermen der Mn-dotierten Zusammensetzung 70BF-30PT; der Pfeil von niedrigem zu hohem relativen Druck kennzeichnet die Adsorption und der Pfeil in die Gegenrichtung die Desorption des Gases.

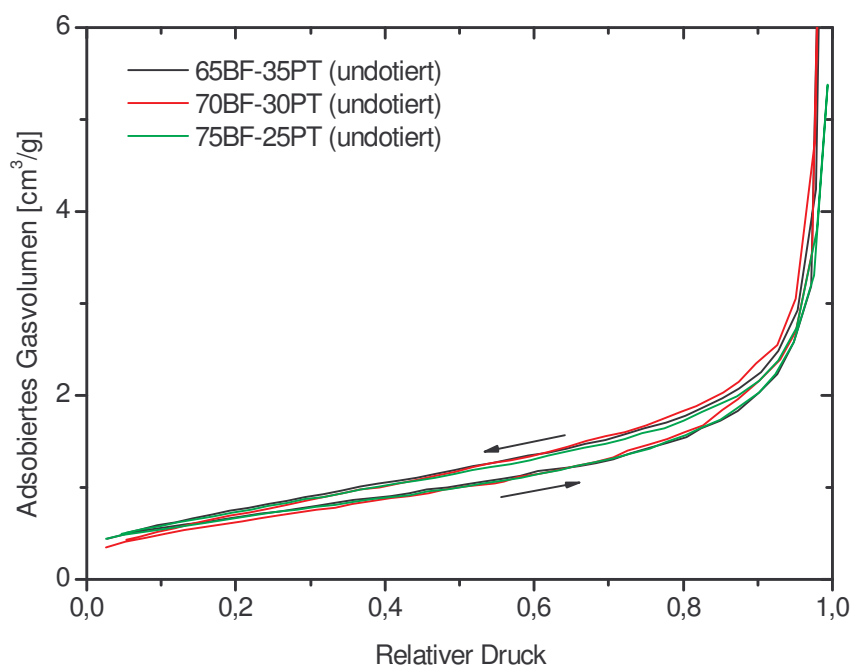


Abbildung 4.9: Physorptionisothermen der verschiedenen BF-PT-Zusammensetzungen.

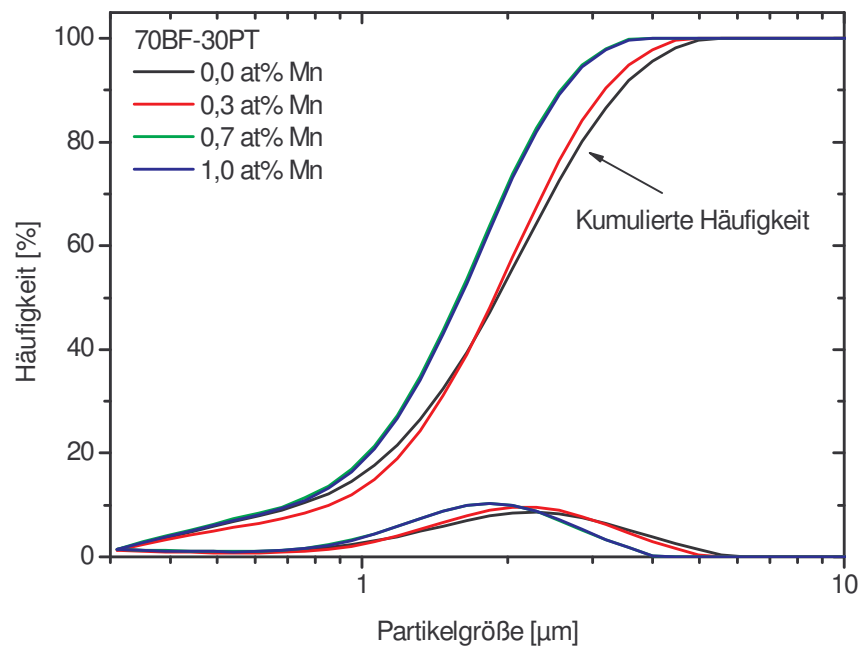


Abbildung 4.10: Partikelgrößenverteilung und kumulierte Häufigkeit der Mn-dotierten Zusammensetzung 70BF-30PT.

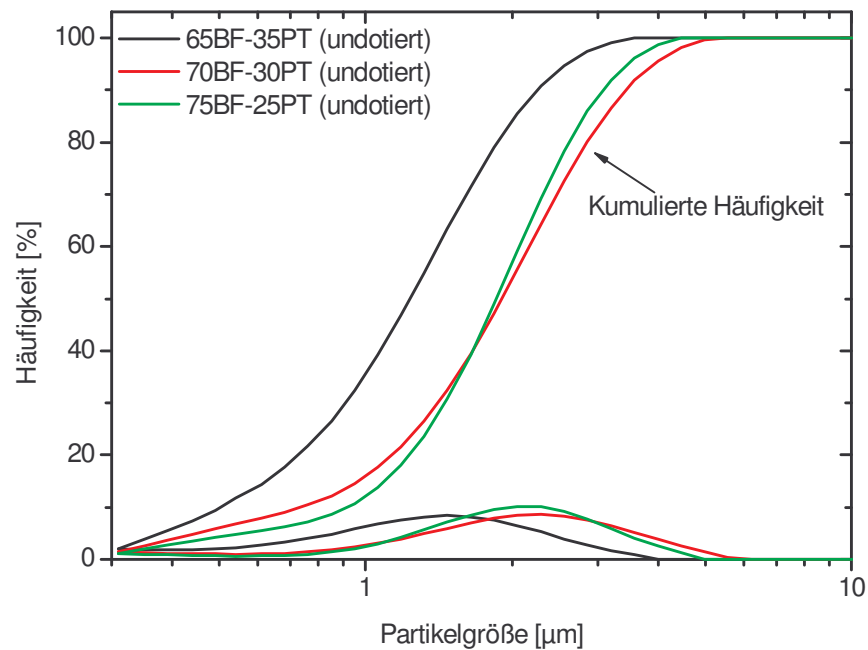


Abbildung 4.11: Partikelgrößenverteilung und kumulierte Häufigkeit der undotierten BF-PT-Zusammensetzungen.

4.1.3 Dichtemessung

Die Abbildungen 4.12 bis 4.16 zeigen die absoluten bzw. die mittels Referenz [40] ermittelten relativen Dichten für verschiedene Zusammensetzungen und Dotierungen gesinterter Proben. Die zwei berechneten Werte der relativen Dichte für die Zusammensetzung 70BF-30PT ergeben sich aus der in Referenz [40] ermittelten theoretischen Dichten, die für diese Zusammensetzung eine Angabe für die tetragonale Phase und für die rhomboedrische Phase macht.

Generell erkennt man, dass mit steigendem BF-Anteil die Dichte ansteigt. Für die untersuchten Zusammensetzungen mit einem BF-Anteil zwischen 70 at% und 75 at% erreicht sie ein Maximum von $7,8 \text{ g/cm}^3$ bis $8,0 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.12, 4.13 und 4.15). Den niedrigsten Wert hat die 50BF-50PT-Zusammensetzung mit ca. $7,1 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.13).

Der Einfluss der Dotierung ist nur im Fall des Zinks von Bedeutung, da hier die Sintertemperatur für verschiedene Zn-Gehalte angepasst werden musste. Für steigenden Zn-Anteil musste die Sintertemperatur reduziert werden, damit die Proben während des dreißigminütigen Sinterns nicht zerfallen. Die Sintertemperatur von 850 °C bei der mit $0,75 \text{ at\%}$ Zn dotierten Probe wurde jedoch zu gering gewählt: Der deutliche Abfall der (relativen) Dichte in Abbildung 4.15 bzw. in Abbildung 4.16 zeigt, dass sich diese Proben nicht genügend verdichteten.

Mit Ausnahme der Zusammensetzung 50BF-50PT, der tetragonalen Phase der Zusammensetzung 70BF-30PT und der mit $0,75 \text{ at\%}$ Zn dotierten Proben liegen die relativen Dichten der untersuchten Proben zwischen $94,5 \text{ \%}$ und 98 \% (Abbildung 4.12, 4.14 und 4.16).

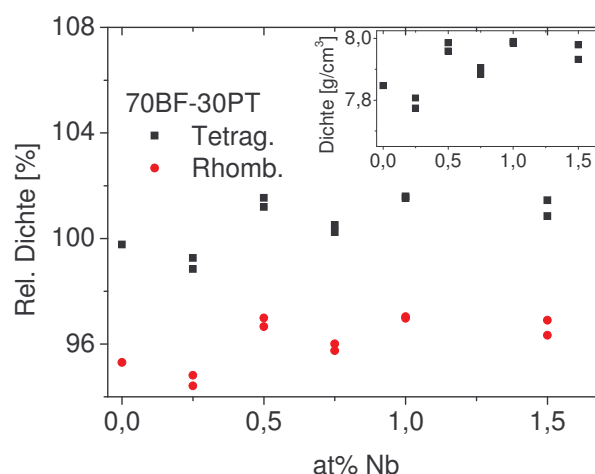


Abbildung 4.12: Absolute (kleines Bild) und relative Dichte verschiedener gesinterter Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen und unterschiedlichem Nb-Gehalt.

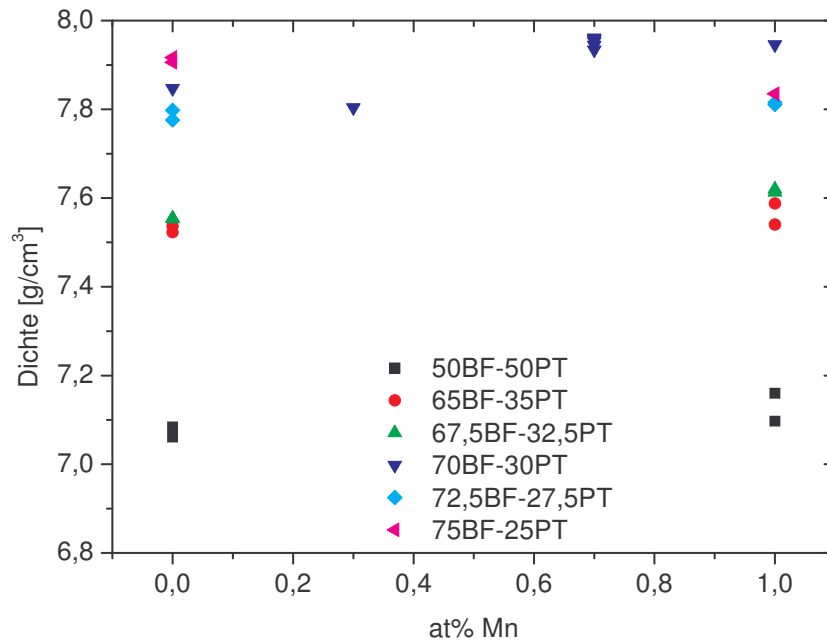


Abbildung 4.13: Absolute Dichte verschiedener gesinterter Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen und unterschiedlichem Mn-Gehalt.

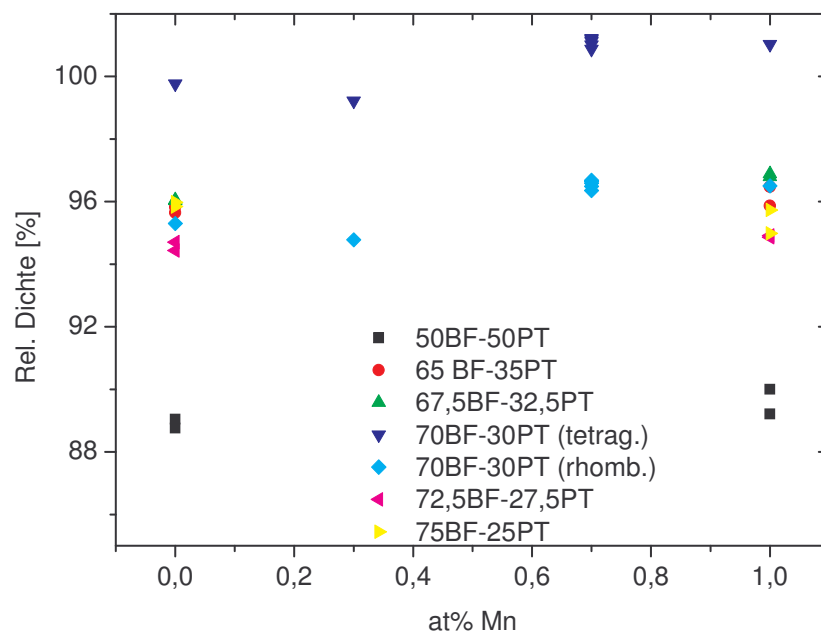


Abbildung 4.14: Relative Dichte verschiedener gesinterter Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen und unterschiedlichem Mn-Gehalt.

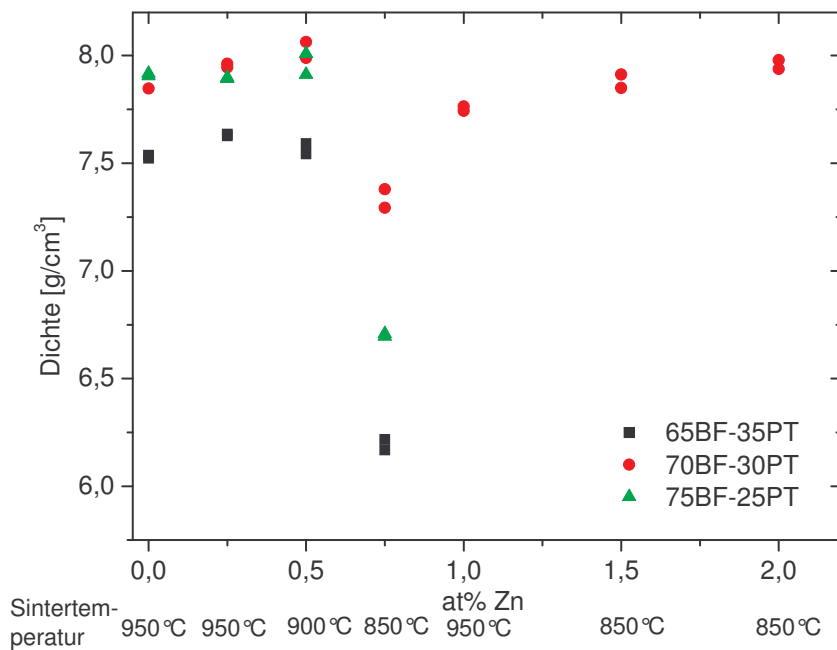


Abbildung 4.15: Absolute Dichte verschiedener gesinterter Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen und unterschiedlichem Zn-Gehalt und die dazu gehörigen Sintertemperaturen.

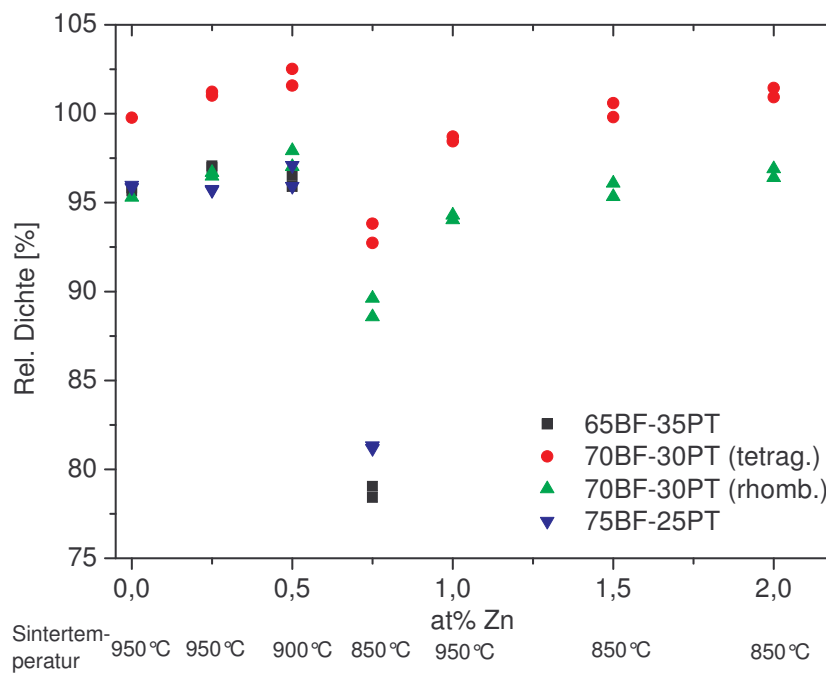


Abbildung 4.16: Relative Dichte verschiedener gesinterter Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen und unterschiedlichem Zn-Gehalt und die dazu gehörigen Sintertemperaturen.

4.1.4 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Aufnahmen in Abbildung 4.17 und 4.18 zeigen thermisch geätzte Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen und mit unterschiedlichem Mn- und Nb-Gehalt. Die Korngrößen der Proben bewegen sich in einem Bereich von 0,25 µm bis 1 µm. Die optisch erkennbare Porosität nimmt mit deutlich wachsendem Pb-Gehalt leicht zu. Deutlich anders verhalten sich die Zn-dotierten Proben. Mit steigendem Zn-Gehalt, der im Gegensatz zu den übrigen Proben auch mit einer verringerten Sintertemperatur verbunden ist, wachsen die Körner stärker, so dass sie bei einem Zn-Gehalt zwischen 0,75 at% bis 2,0 at% Ausmaße von 0,5 µm bis 2 µm erreichen (Abbildung 4.19).

Zur Untersuchung der Homogenität der Proben wurden verschiedene Stellen auf polierten Proben im SE- und BSE-Modus untersucht, die exemplarisch in Abbildung 4.20 dargestellt sind. Sie zeigen, dass sich die Oberflächen-Informationen des SE-Modus nicht von den Informationen der oberflächennahen Bereiche des BSE-Modus unterscheiden und somit auf homogene Proben hindeutet. Es sind jedoch unabhängig von der Dotierung bzw. deren Gehalts Strukturen erkennbar (eingekreiste Bereiche in Abbildung 4.20), die auf eine Fremdphase aus Bi_2O_3 hindeutet. Mikrorisse wurden sowohl in ungepolten als auch mit 8 kV/mm gepolten Proben nicht entdeckt.

Ein weiteres Indiz für die Homogenität der Proben liefern die Untersuchungen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX), wie sie z. B für die Mn-dotierten Proben der Zusammensetzung 65BF-35PT in Tabelle 4.2 wiedergegeben ist. Aus der Tabelle geht hervor, dass die unterschiedlich dotierten Proben im Rahmen der Messgenauigkeit (Abweichungen bis zu 15%) der Analysemethode sehr ähnliche Zusammensetzungen zeigen.

Der Mn-Gehalt ist auch für die Probe mit 1at% Mn zu gering, um mit dieser Methode nachgewiesen zu werden.

65BF-35PT Mn-Gehalt	0,0 at%	0,3 at%	0,7 at%	1,0 at%
at% O	57,07	55,63	57,20	57,73
at% Bi	16,27	16,41	16,09	15,92
at% Ti	06,59	07,02	06,60	06,68
at% Fe	11,97	12,29	11,94	11,98
at% Pb	08,09	08,64	08,17	07,69

Tabelle 4.2: EDX-Resultate für die Mn-dotierte Probe der Zusammensetzung 65BF-35PT.

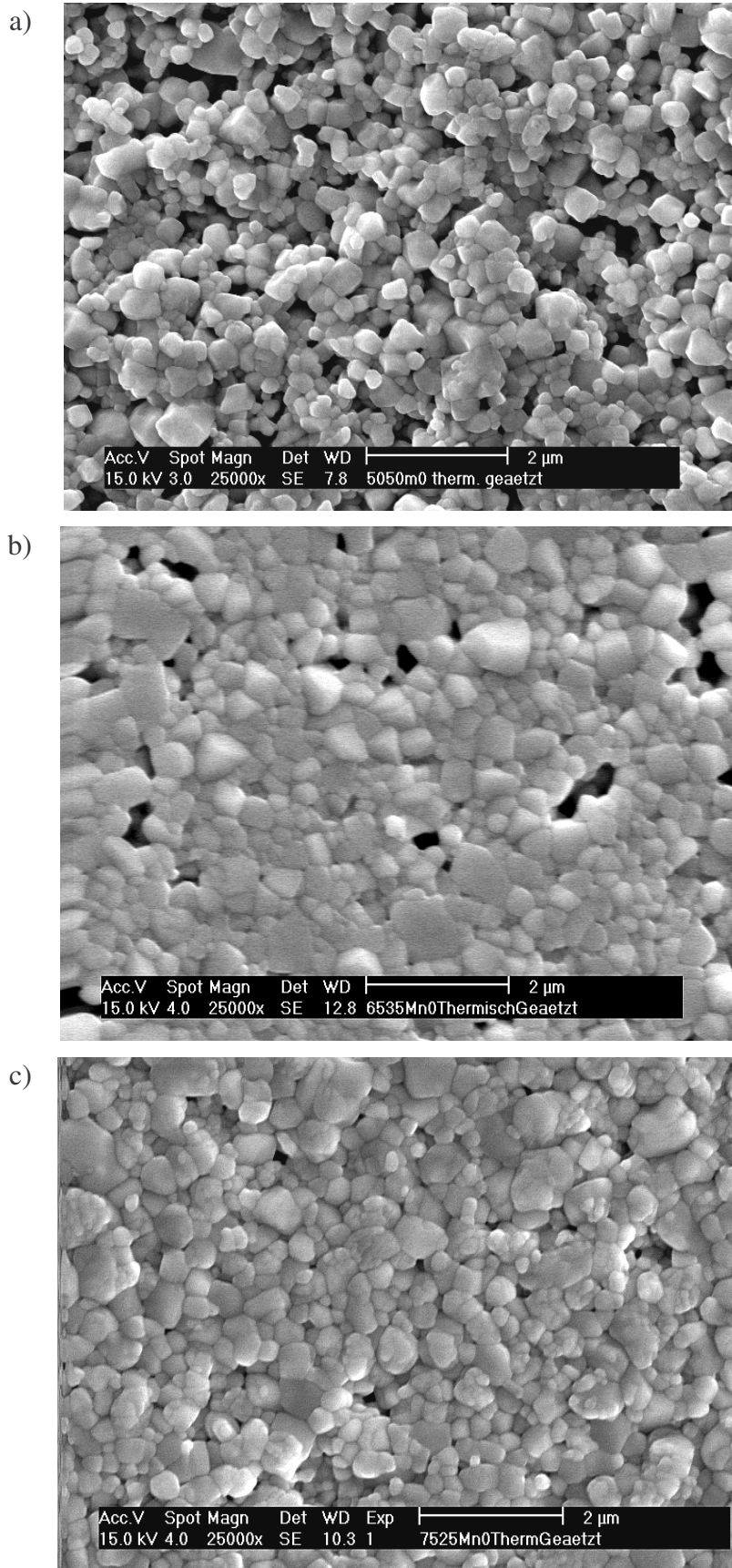


Abbildung 4.17: HREM-Aufnahmen der thermisch geätzten Oberflächen undotierter Proben mit der Zusammensetzung: a) 50BF-50PT, b) 65BF-35PT, c) 75BF-25PT.

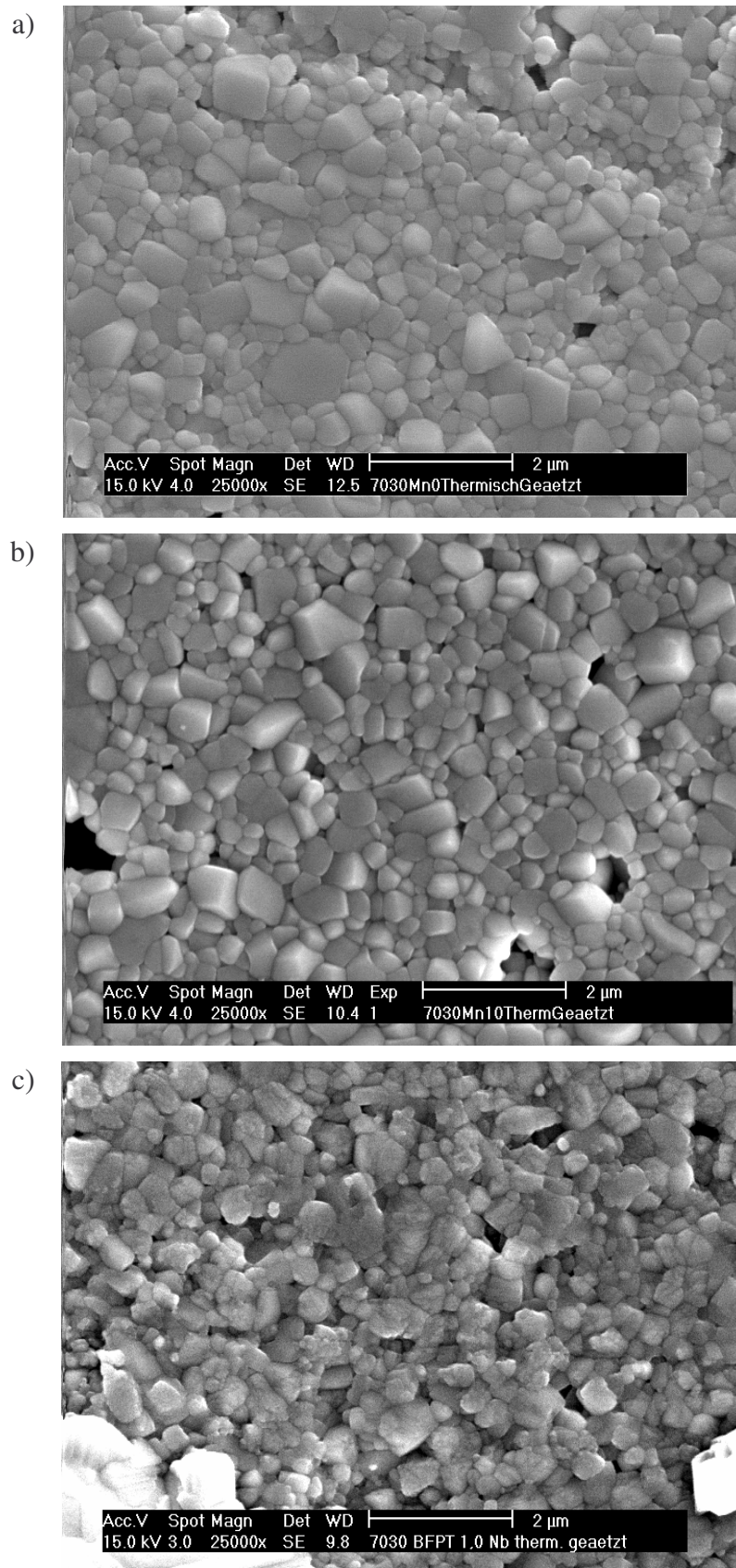


Abbildung 4.18: HREM-Aufnahmen der thermisch geätzten Oberflächen von Proben mit der Zusammensetzung 70BF-30PT : a) undotiert, b) 1at% Mn, c) 1at% Nb.

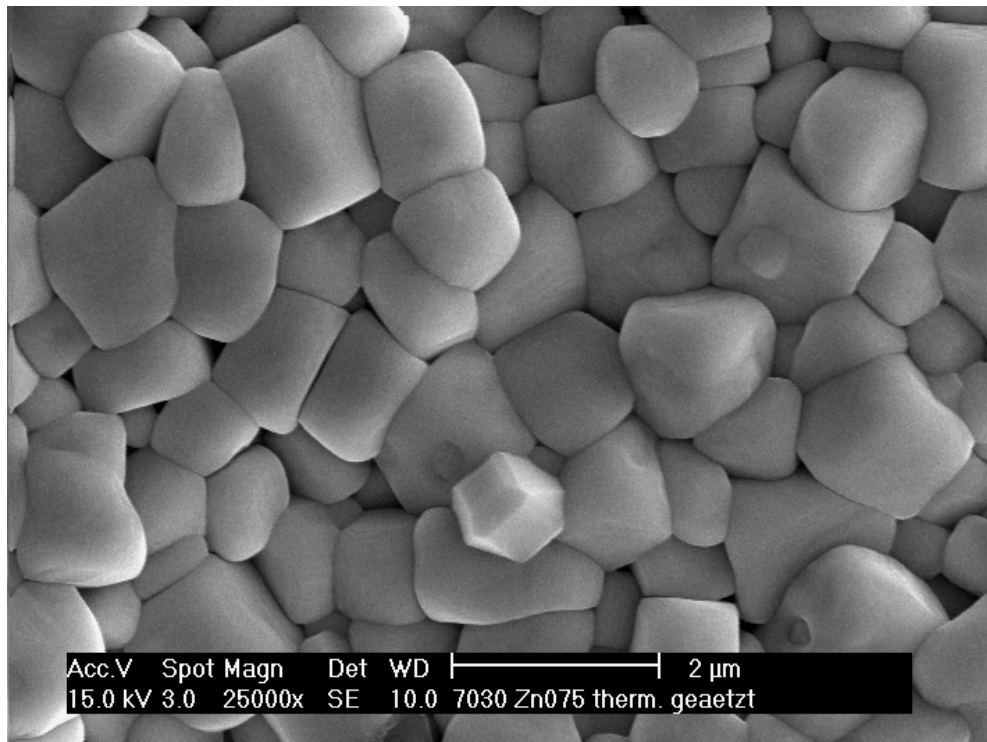


Abbildung 4.19: HREM-Aufnahme der thermisch geätzten Oberfläche einer Probe der Zusammensetzung 70BF-30PT mit 0,75 at% Zn.

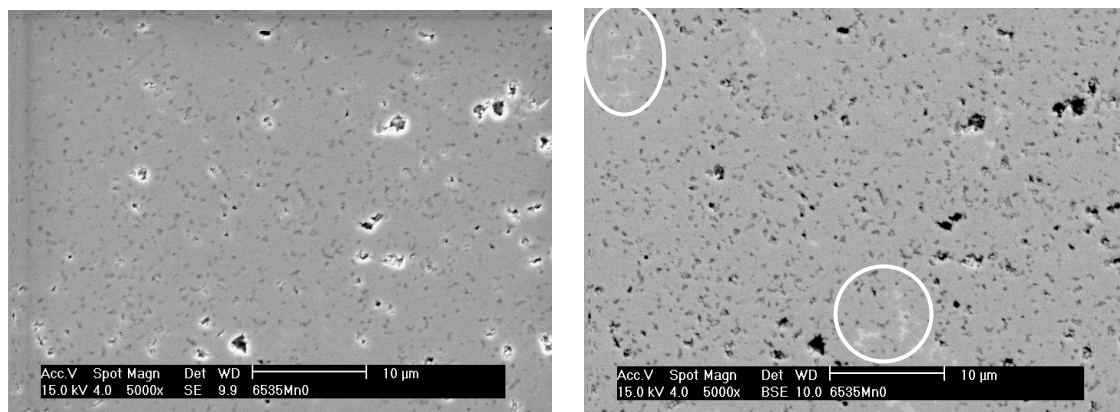


Abbildung 4.20: HREM-Aufnahmen einer polierten Probe (undotiert, 65BF-35PT) im SE-(links) und BSE-Modus (rechts); die Kreise kennzeichnen Bereiche, die auf eine Fremdphase auf Bi_2O_3 hindeuten.

4.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Aufgrund der aufwändigen Probenpräparation und der großen Anzahl der Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen und Dotierungen wurden für die Erforschung der Mikrostruktur die undotierten Feststofflösungen der Zusammensetzungen 65BF-35PT, 70BF-30PT und 75BF-25PT sowie die mit 1 at% Mn dotierte 70BF-30PT-Verbindung ausgewählt.

In Anlehnung an die Arbeiten von Woodward et al. [39,40] werden den intrinsischen elektronenoptischen Kontrasten verschiedene strukturelle Eigenschaften zugeordnet. Hierbei entsprechen die streifenartigen Bereiche (Domänen) einer tetragonalen (T) Struktur und die diffusen Bereiche werden der rhomboedrischen (R) Phase zugeschrieben. Generell sind in allen polykristallinen Mikrostrukturen Domänen mit rhomboedrischen und tetragonalen Phasen zu erkennen, wobei jedoch aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen der Domänen keine statistischen Aussagen möglich sind. Tendenziell sind mehr T-Domänen in der Zusammensetzung 65BF-35PT als in der Zusammensetzung 75BF-25PT erkennbar, wie exemplarisch in Abbildungen 4.21 und 4.22 dargestellt.

Abbildung 4.21 (links) zeigt die Aufnahme einer Probe mit der Zusammensetzung 65BF-35PT. Die T-Domänen äußern sich im Hell-Dunkel-Kontrast der streifenförmigen Bereiche. Die Länge dieser T-Domänen erstreckt sich von 130 nm bis 190 nm und sie haben eine Breite von 15 nm bis 20 nm. Die R-Domänen, die sich durch einen leicht diffusen Kontrast äußern, haben eine Größe von 50 nm bis 100 nm.

Die Mikrostruktur einer undotierten Probe der Zusammensetzung 70BF-30PT zeigt Abbildung 4.22 (links). Die Domänengröße der R-Phase variiert zwischen 80 nm und 120 nm. Die Domänen in der tetragonalen Phase besitzen eine Länge von 100 nm bis 130 nm und eine Breite von 10 nm bis 15 nm.

Die Zugabe von Mangan bewirkt bei dieser Zusammensetzung eine Verfeinerung der Domänenstruktur (Abbildung 4.22, rechts), so dass die Domänengröße der R-Phase nur noch 40 nm bis 70 nm beträgt. Die Domänen der T-Phase haben eine Länge von 70 nm bis 130 nm und eine Breite von 10 nm bis 15 nm.

In Abbildung 4.21 (rechts) ist die Mikrostruktur der Probe mit der Zusammensetzung 75BF-25PT wiedergegeben. Die Domänengröße der R-Phase liegt zwischen 100 nm und 180 nm. Die Domänen der nur noch selten vorkommenden T-Phase sind ungefähr 130 nm lang und ca. 10 nm breit.

Des Weiteren weist diese Zusammensetzung eine Fremdphase auf, die Bereiche mit einem Durchmesser von 20 nm bis 50 nm umfassen (Markierung in Abbildung 4.21, rechts). Diese Phase wurde nicht weiter untersucht, da sie nur geringfügig vorkommt.

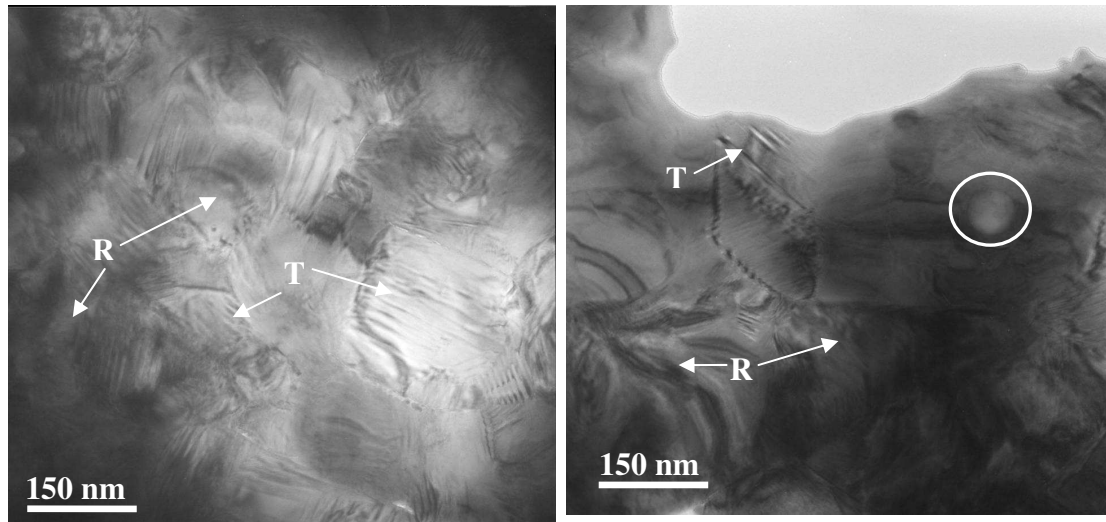


Abbildung 4.21: TEM-Aufnahmen von undotierten Proben mit der Zusammensetzung 65BF-35PT (links) und der Zusammensetzung 75BF-25PT (rechts). Die weißen Bereiche im rechten Bild stellen Perforationen der Probe dar, die durch die Präparation bedingt sind. Der markierte Bereich kennzeichnet den Bereich einer Fremdphase. R und T bezeichnen rhomboedrische bzw. tetragonale Phasen.

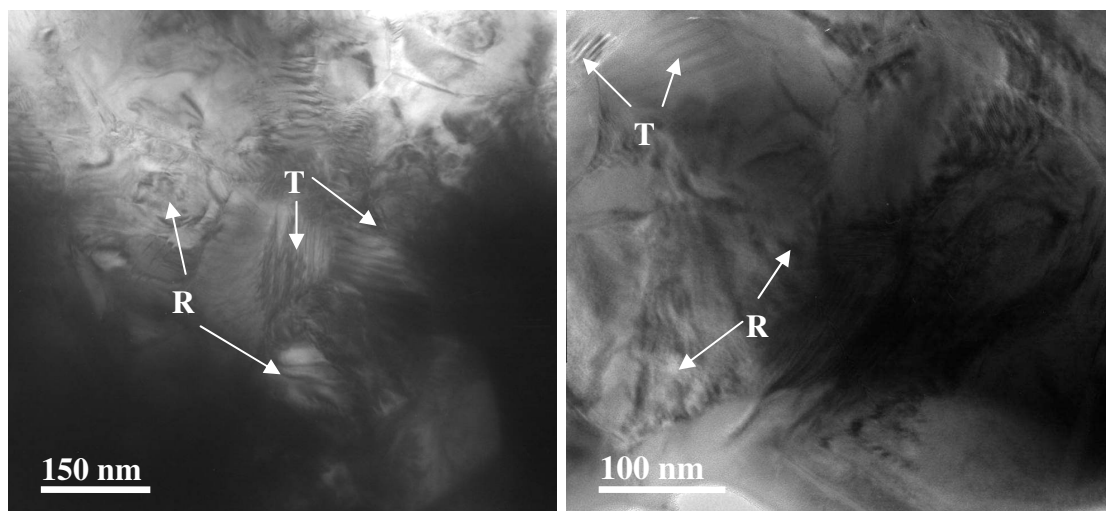


Abbildung 4.22: TEM-Aufnahmen der Zusammensetzung 70BF-30PT: undotiert (links); mit 1 at% Mn dotiert (rechts). R und T bezeichnen rhomboedrische bzw. tetragonale Phasen.

4.2 Simultane Thermoanalyse und temperaturabhängige E-Modul-Bestimmung

4.2.1 Simultane Thermoanalyse

Abbildung 4.23 zeigt paradigmatisch den Wärmestrom bzw. Massenverlust für zwei gesinterte Proben mit unterschiedlichem BF-Gehalt. Anhand dieser Graphen erkennt man, dass der detektierte Wärmestrom der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca. 400 °C von einem Einschwingprozess bestimmt wird, als dass es sich um eine durch die Probe verursachte Änderung handelt. Dies ist konsistent mit dem in der Thermogravimetrie (TG) bestimmten Masseverlust-Daten.

Auch für den weiteren Temperaturbereich lassen sich keine eindeutigen Ergebnisse in Bezug auf Phasenübergänge oder chemische Reaktionen aus dem Wärmestrom ableiten. Aufgrund des sich nur unerheblich ändernden Masseverlustes liefert auch die TG keine Hinweise auf eine chemische oder physikalische Reaktion (z. B. Reduktion oder Oxidation bzw. Verdampfen oder Sublimieren).

Dieses Verhalten zeigten auch die Mn-dotierten Proben, so dass aus der simultanen Thermoanalyse bis auf die Erkenntnis, dass keine Reaktionen erkennbar sind, keine weiteren Informationen gewonnen werden konnten.

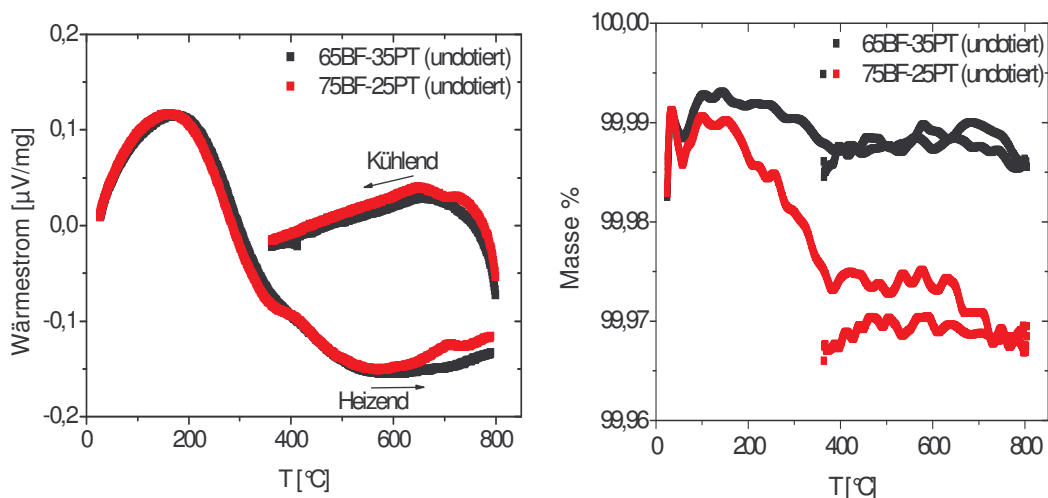


Abbildung 4.23: DSC-Daten (links) und TG-Daten (rechts) für eine undotierte Probe mit einer Zusammensetzung von 65BF-35PT und 75BF-25PT.

4.2.2 Temperaturabhängige E-Modul-Bestimmung

Die Graphen in den Abbildungen 4.24 und 4.25 beschreiben die Abhängigkeit des E-Moduls von der Temperatur für zwei undotierte Proben mit einer Zusammensetzung von 65BF-35PT bzw. 75BF-25PT.

Der E-Modul der 65BF-35PT-Probe fällt für steigende Temperaturen von Raumtemperatur bis auf 300 °C von 78 GPa auf 60 GPa ab, wobei der Abfall für eine höhere Heizrate stärker ist. Für höhere Temperaturen verschwindet das Signal im Rauschuntergrund.

Erst nach Abkühlen auf ca. 600°C (bei unverändertem Aufbau) ist wieder ein Signal detektierbar, das einem E-Modul von ca. 52 GPa entspricht. Von dieser Temperatur an steigt der E-Modul annähernd linear bis auf den bei Raumtemperatur ermittelten Wert an. Der Verlauf ist unabhängig von den zuvor eingestellten Kühlraten, da der Ofen über keine aktive Kühlung verfügt, so dass die Kühlrate nur durch die Wärmeabgabe des Ofens an die Umgebung geregelt wird. Dies hat zur Folge, dass sich die Proben beim Abkühlen quasi im thermischen Gleichgewicht befinden, so dass es zu keinen thermodynamischen Effekten kommt.

Ähnlich verhält sich die undotierte 75BF-25PT-Probe, für die der Verlauf des E-Moduls mit der Temperatur in Abbildung 4.25 wiedergegeben ist.

Vom Raumtemperaturwert von 95 GPa fällt der E-Modul bei 100 °C auf einen Wert von 78 GPa bei einer Heizrate von 10 °C/min bzw. 80 GPa bei einer Heizrate von 5 °C/min ab. Anschließend ist der Abfall der Kurve moderater, bis er bei ca. 530 °C einen Wert von 63 GPa erreicht. Dies gilt nur für die Heizrate mit 10 °C/min, da nur hier ein Signal bis zu dieser Temperatur detektierbar war. Im Fall der Heizrate von 5 °C/min war ein Signal, bedingt durch den Abstand Probe – Signalrohr, schon ab 350 °C nicht mehr erkennbar. Nach dem Abkühlen auf ca. 625 °C ist wieder ein Wert von 59 GPa eruierbar und der E-Modul steigt annähernd auf den Raumtemperaturwert.

Um zu klären, inwieweit die Messungen dadurch beeinflusst wurden, dass die Probe sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wurde bei der 75BF-25PT-Probe mit einer Heizrate von 10 °C/min Haltezeiten bei 100 °C und 200 °C eingefügt, d. h., die Temperatur wurde für 30 min gehalten, die Probe wurde thermisch stabilisiert und der E-Modul bestimmt. Man erkennt, dass der E-Modul auf die Werte der Kühlkurve steigt.

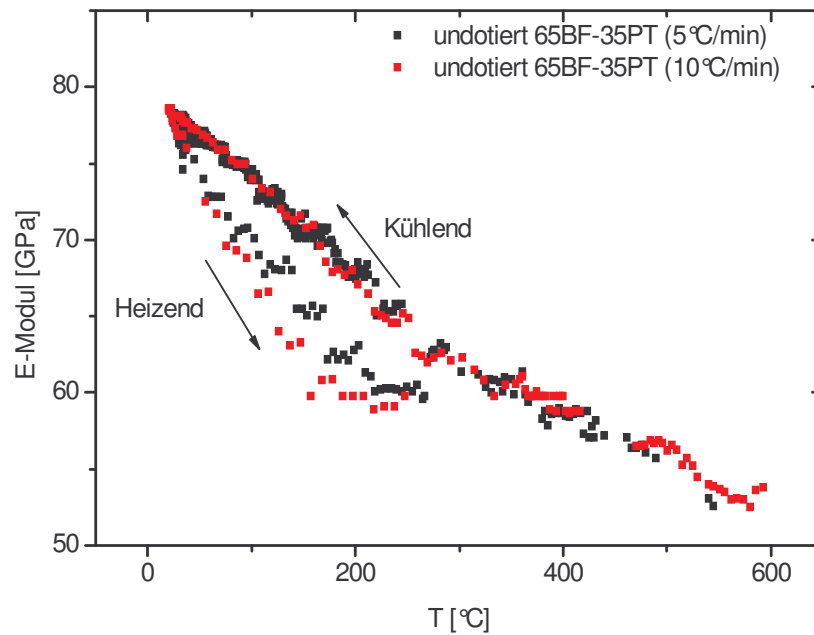


Abbildung 4.24: E-Modul als Funktion der Temperatur für die undotierte Probe mit der Zusammensetzung 65BF-35PT für verschiedene Heiz-/Kühlraten.

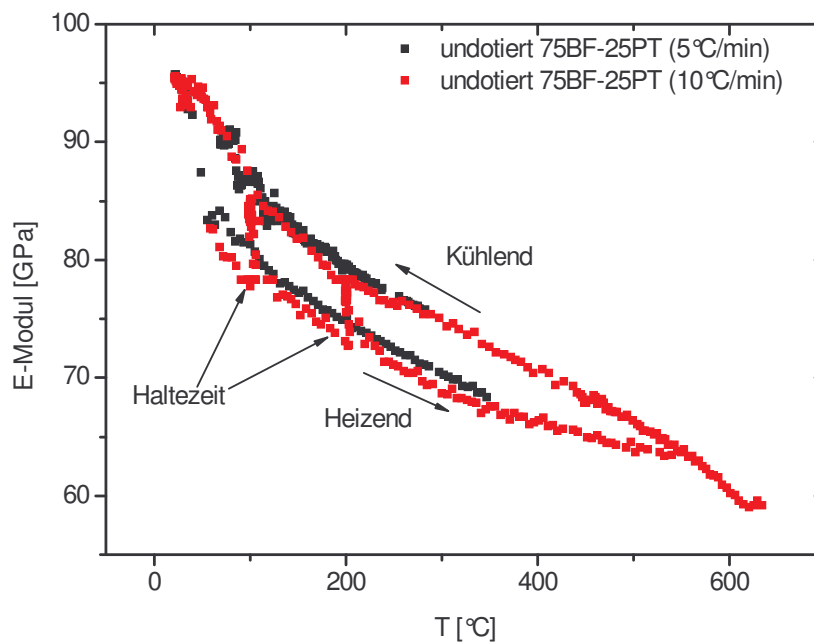


Abbildung 4.25: E-Modul als Funktion der Temperatur für die undotierte Probe mit der Zusammensetzung 75BF-25PT für verschiedene Heiz-/Kühlraten.

4.3 Elektrische Charakterisierung

4.3.1 Impedanzspektroskopie

In den Abbildungen 4.26 und 4.27 ist sowohl der Verlauf der Leitfähigkeit als auch der der relativen Permittivität als Funktion der Temperatur für verschiedene Zusammensetzungen und unterschiedliche Mn-Gehalte wiedergegeben.

Die Leitfähigkeit, die bei 60 °C im Bereich von 10^{-7} S/m liegt, steigt mit steigender Temperatur bis auf ungefähr 1 S/m bei 730 °C. In einem Temperaturbereich zwischen 200 °C und 550 °C ist das Verhalten der undotierten Proben mit einem PT-Gehalt von 25 at% bis 35 at% im Vergleich zu den Mn-dotierten deutlich anders: Bei gleicher Temperatur verringert sich die Leitfähigkeit mit zunehmenden Mn-Gehalt, so dass der Unterschied zwischen den undotierten und den mit 1 at% Mn dotierten Proben mehr als eine Größenordnung betragen kann. Die Abweichung zwischen den mit 0,7 at% Mn dotierten und 1,0 at% Mn dotierten Proben ist nur gering (Abbildung 4.26 und 4.27).

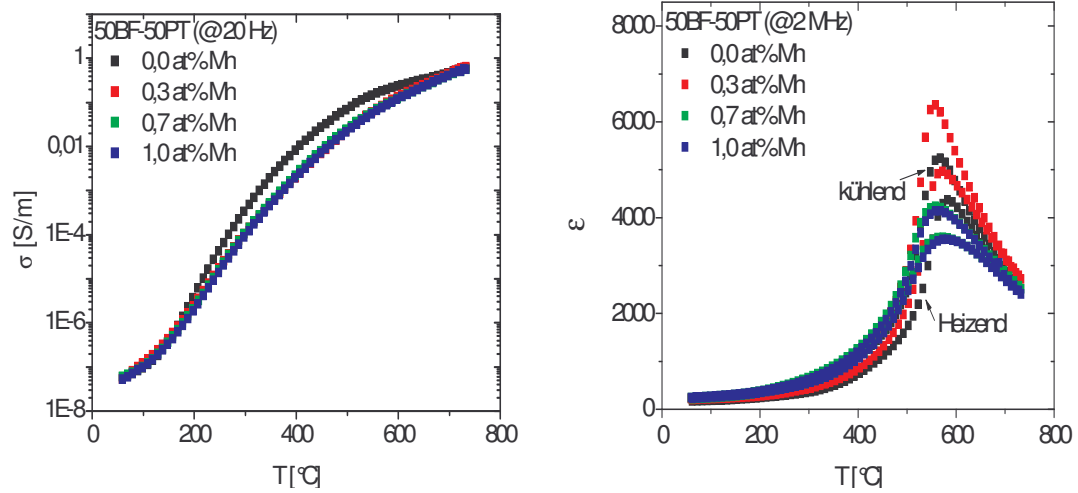
Für die Zusammensetzung 50BF-50PT ist die Steigerung der Resistivität mit zunehmenden Dotierungsgrad bedeutend geringer (Abbildung 4.26).

Dieses Verhalten ist in der Abbildung 4.29, die die Leitfähigkeit der verschiedenen Proben bei 350 °C zusammenfasst, explizit zu erkennen. Des Weiteren ist festzustellen, dass im Allgemeinen ein geringerer BF-Anteil mit einer geringeren Leitfähigkeit einhergeht. Die Leitfähigkeit der undotierten Probe der Zusammensetzung 50BF-50PT ist im Vergleich zu der der Zusammensetzung 75BF-25PT um ungefähr einer Größenordnung geringer.

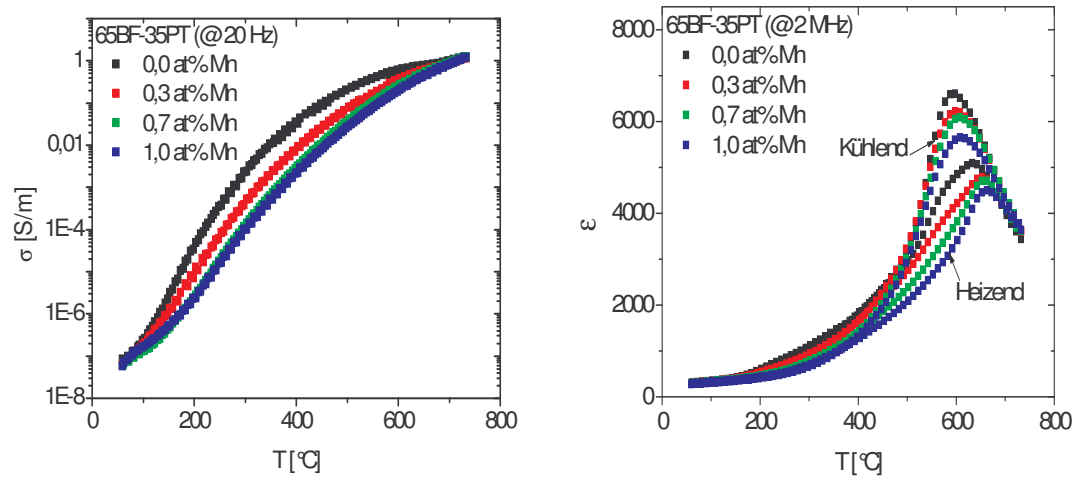
Der Einfluss der steigenden Mn-Dotierung auf die Zusammensetzungen mit hohem BF-Gehalt (65 at% bis 75 at%) drückt sich auch in einer leicht reduzierten relativen Permittivität aus (Abbildung 4.26 und 4.27). Für die Proben der Zusammensetzung 50BF-50PT trifft diese Aussage nicht zu (Abbildung 4.26). Die höchsten Werte der relativen Permittivität werden bei der Zusammensetzung 70BF-30PT erreicht.

Die Mittelwerte der aus den Heiz- bzw. Kühlkurven aus der relativen Permittivität ermittelten Phasenübergangstemperaturen sind in Abbildung 4.28 als gemittelte Curie-Temperatur wiedergegeben. Die Zusammensetzung 50BF-50PT hat die geringste Curie-Temperatur mit ca. 570 °C. Für die anderen Zusammensetzungen bewegen sich die Übergangstemperaturen um 635 °C. Die Auswirkung des Dotierungsgrades auf T_C ist nicht eindeutig, da die Bestimmung der Phasenübergangstemperatur mit einem Fehler von ± 5 °C angegeben werden muss.

a)



b)



c)

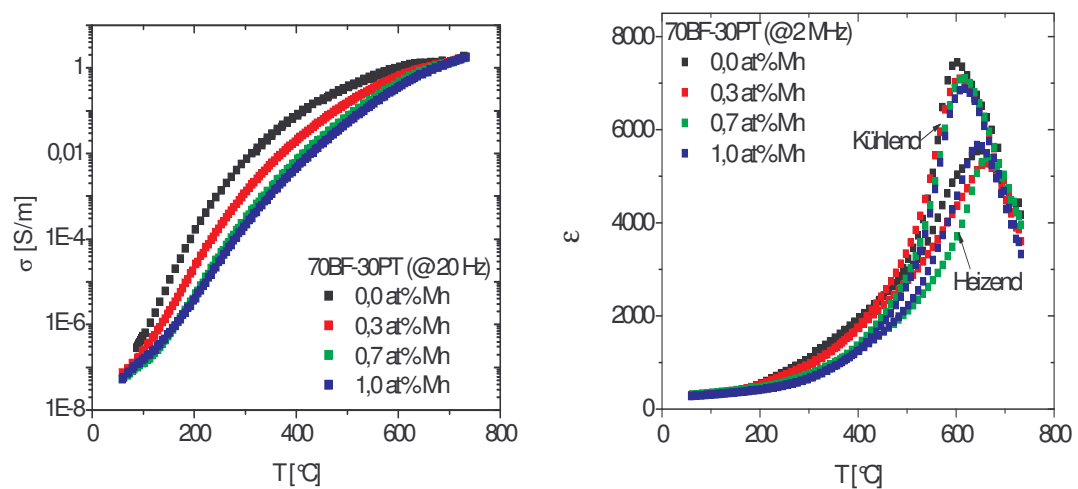


Abbildung 4.26: Leitfähigkeit (links) und relative Permittivität (rechts) als Funktion der Temperatur mit unterschiedlichem Mn-Gehalt für die Zusammensetzungen: a) 50BF-50PT, b) 65BF-35PT, c) 70BF-30PT.

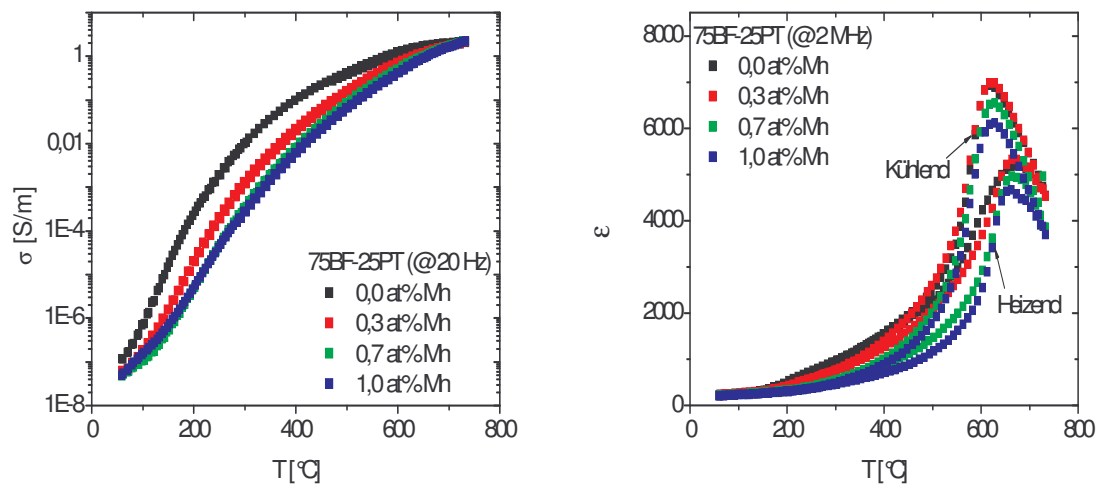


Abbildung 4.27: Leitfähigkeit (links) und relative Permittivität (rechts) als Funktion der Temperatur für die Zusammensetzung 75BF-25PT mit unterschiedlichem Mn-Gehalt.

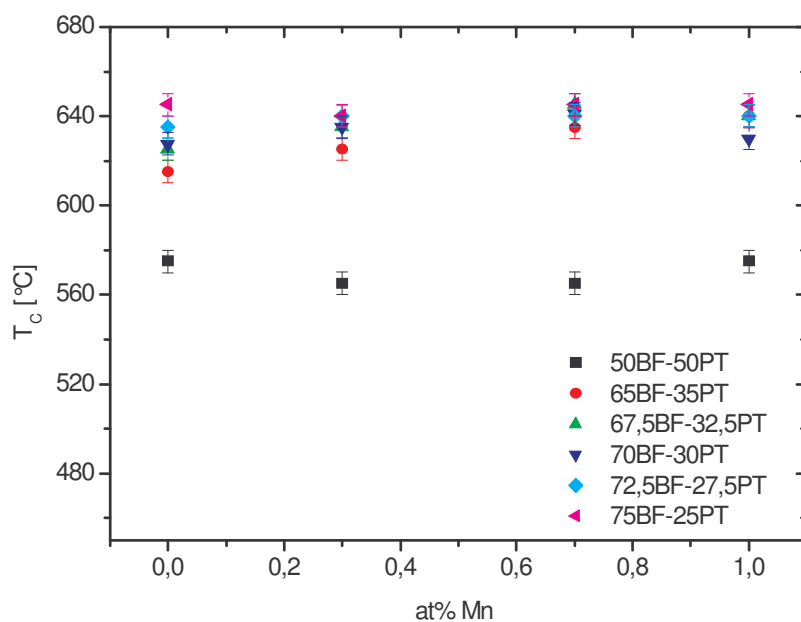


Abbildung 4.28: Gemittelte Curie-Temperatur T_C als Funktion des Mn-Gehalts.

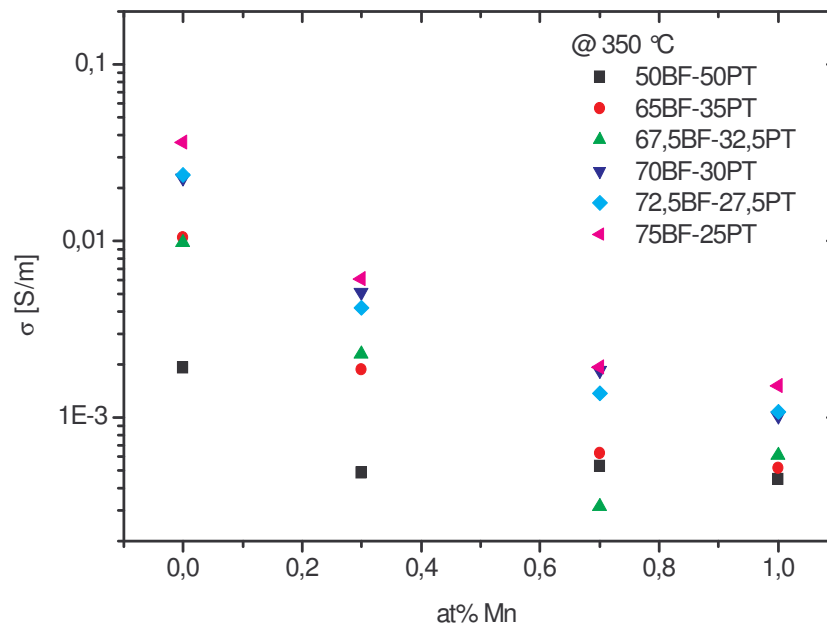


Abbildung 4.29: Leitfähigkeit bei 350 °C als Funktion des Mn-Gehalts.

Einen Einfluss auf die Leitfähigkeit als auch auf die relative Permittivität zeigt Niob (Abbildung 4.31). Der Effekt wird jedoch erst ab einem Dotierungsgrad von mehr als 0,5 at% Nb deutlich realisiert und erreicht bei einem Nb-Gehalt von 1 at% die bestmögliche Reduzierung der Leitfähigkeit der untersuchten Dotierungsniveaus (Abbildung 4.32).

Die Verringerung der relativen Permittivität bis zu einem Nb-Gehalt von 0,5 at% ist nur geringfügig. Sie wird jedoch für die hohen Dotierungsgrade sehr deutlich (Abbildung 4.31) und erreicht bei einem Dotierungsgrad von 1 at% Nb nur noch etwa 63 % der undotierten Probe.

Obwohl die Dotierung mit Zink einen deutlichen Effekt auf die relative Permittivität zeigt und bei einem Zn-Gehalt von 1 at% mehr als den doppelten Wert der undotierten Probe besitzt (Abbildung 4.30), hat Zink keinen signifikanten Effekt auf die Leitfähigkeit (Abbildung 4.30). Aus diesem Grund wurden für dieses Dotierelement keine weiteren elektrischen Messungen durchgeführt.

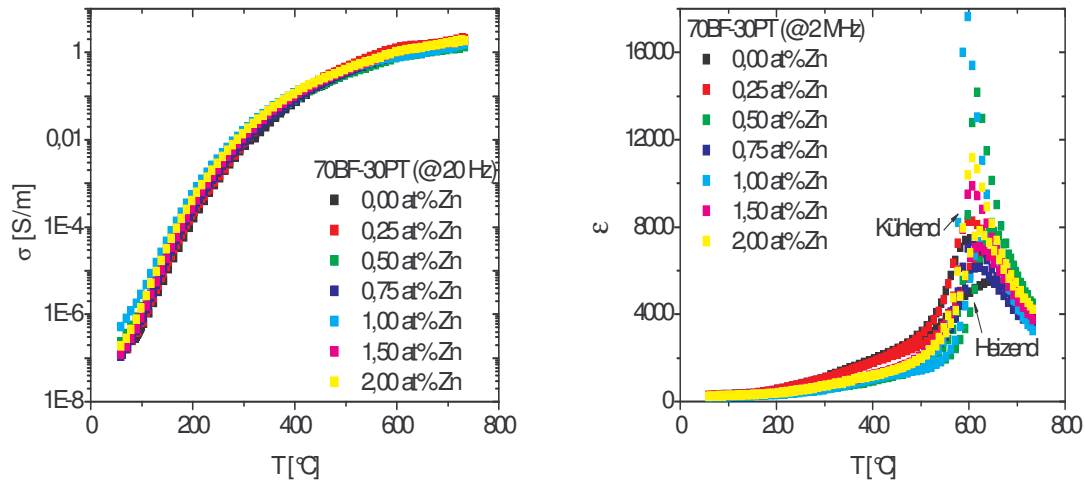


Abbildung 4.30: Leitfähigkeit (links) und relative Permittivität (rechts) als Funktion der Temperatur für die Zusammensetzung 70BF-30PT mit unterschiedlichem Zn-Gehalt.

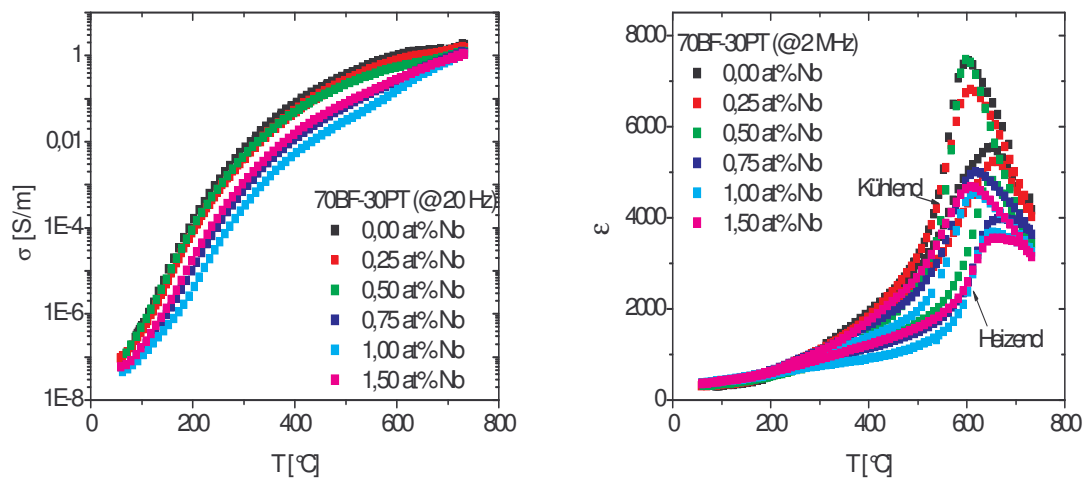


Abbildung 4.31: Leitfähigkeit (links) und relative Permittivität (rechts) als Funktion der Temperatur für die Zusammensetzung 70BF-30PT mit unterschiedlichem Nb-Gehalt.

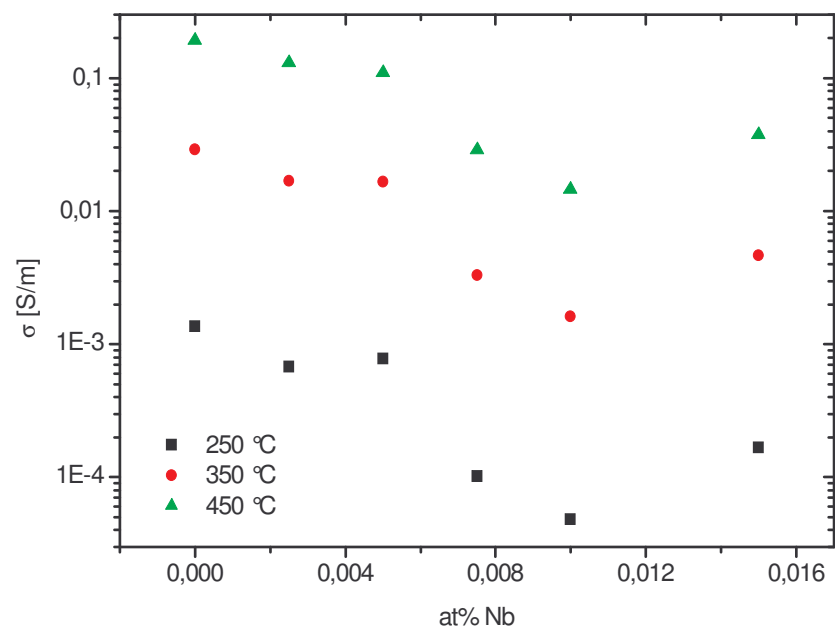


Abbildung 4.32: Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen als Funktion des Nb-Gehalts.

4.3.2 Resistivitätsmessung

Die Darstellung 4.33 zeigt den Verlauf der j-E-Kennlinie für verschiedene Zusammensetzungen und Mn-Gehalte (je zwei Proben) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Mit Ausnahme der Zusammensetzung 50BF-50PT, die keine Korrelation zwischen Mn-Gehalt und Stromdichte bei angelegtem E-Feld und gleicher Temperatur zeigt, ist eine Verringerung der Stromdichte mit steigender Mn-Dotierung bei gleichem angelegtem Feld für die anderen Zusammensetzungen deutlich feststellbar. Die Dotierungen mit 0,7 at% und 1 at% Mn weisen die geringsten Stromdichte auf, wobei der Unterschied zwischen diesen Dotierungsgraden bei den verschiedenen Zusammensetzungen nicht sehr groß ist.

Außerdem fällt auf, dass die Kennlinien für die Proben mit einem Mn-Gehalt bis 0,3 at% bei 100 °C nicht linear verlaufen und sich somit nicht-ohmsch verhalten. Für Mn-Gehalte mit mehr als 0,3 at% ist dieses Verhalten erst bei 150°C zu erkennen.

In Abbildung 4.34 wird dieser Einfluss der Mn-Dotierung auf die Resistivität bei 100 °C und 150 °C zusammengefasst. Es ist dabei wichtig zu beachten, dass die Resistivität der dotierten Proben bei 5 kV/mm ermittelt wurde. Bei den undotierten Proben führte das Anlegen so hoher Felder immer zu elektrischen Durchschlägen. Daher wurde hier ein Feld von 3 kV/mm verwendet.

Der positive Effekt des Mangans auf die Resistivität zeigt sich deutlich, wenn man die undotierte mit der mit 0,7 at% oder auch der mit 1 at% Mn dotierten Probe vergleicht. Eine Resistivitätssteigerung von weitaus mehr als einer Größenordnung ist möglich, wobei die Dotierungen mit 0,7 at% Mn bzw. 1 at% Mn im Allgemeinen Werte in der Größenordnung von $10^7 \Omega\text{m}$ bei 100 °C erreichen. Beim Vergleich der Resistivität bei gleichem Dotierungsgrad bei 100 °C und 150 °C fällt auf, dass bereits dieser Temperaturunterschied eine Änderung der Resistivität um eine Größenordnung verursacht.

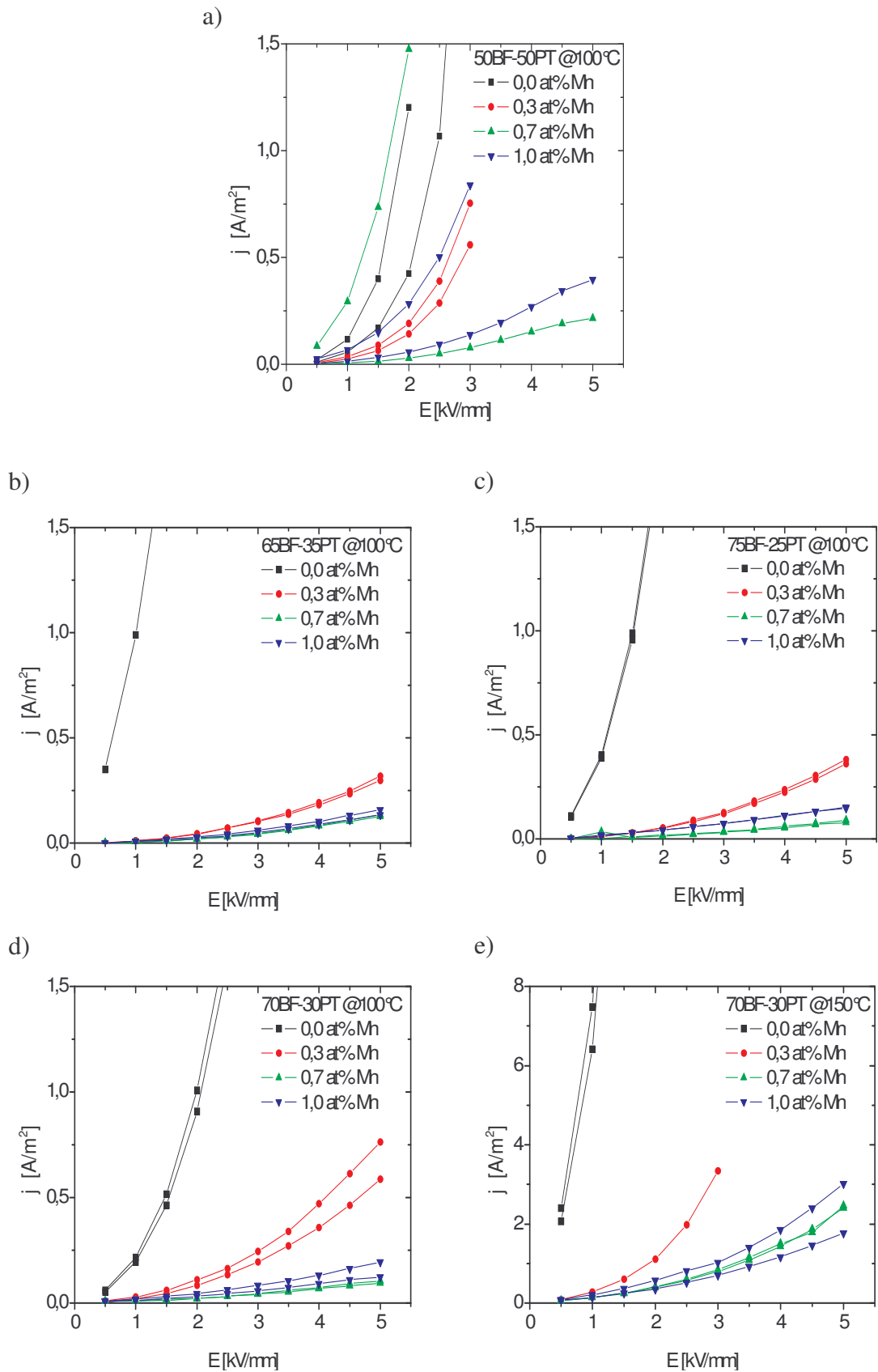


Abbildung 4.33: j-E-Kennlinien der Mn-dotierten Proben für die Zusammensetzungen: a) 50BF-50PT bei 100 °C, b) 65BF-35PT bei 100 °C, c) 75BF-25PT bei 100 °C, d) 70BF-30PT bei 100 °C, e) 70BF-30PT bei 150 °C.

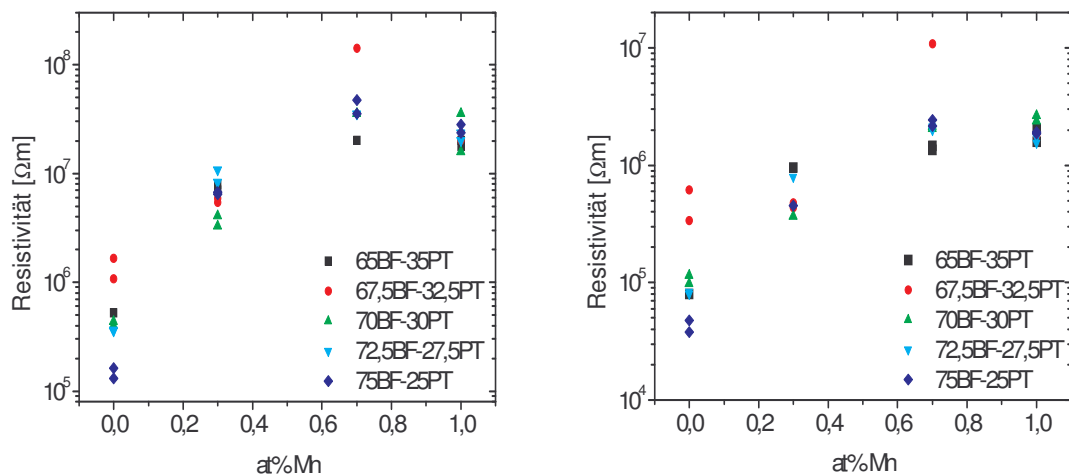


Abbildung 4.34: Resistivität der Mn-dotierten Zusammensetzungen bei:
100 °C und 5kV/mm für die dotierten Proben und 3kV/mm für die undotierten Proben (links),
150 °C und 3kV/mm für die dotierten Proben und 1kV/mm für die undotierten Proben (rechts).

Ein ähnliches Verhalten wie die zuvor beschriebenen Mn-dotierten Proben zeigen die Nb-dotierten Proben der Zusammensetzung 70BF-30PT, deren j-E-Kennlinien in 4.35 abgebildet sind.

Alle Kennlinien sowohl bei 100 °C als auch 150 °C zeigen ein nicht-ohmsches Verhalten für höhere Felder, was sich in einem nicht-linearen Verlauf äußert.

Ein Einfluss der Dotierung ist für die Proben mit einem Nb-Gehalt von bis zu 0,5 at% kaum erkennbar. Er wird erst bei höherem Dotierungsgrad signifikant und zeigt bei einer Dotierungskonzentration von 1 at% Nb die größte Wirkung. In den Grafiken von 4.36 wird dies zusammengefasst.

Auch für die mit 1 at% Nb dotierte Probe ist im Vergleich mit der undotierten Probe eine Zunahme der Resistivität von mehr als einer Größenordnung zu erkennen, die jedoch im Vergleich zu den Mn-dotierten Proben etwas geringer ist – bei 100 °C im Bereich von ca. $7 \times 10^6 \Omega\text{m}$ bei Nb im Vergleich zu ungefähr $3 \times 10^7 \Omega\text{m}$ bei Mn. Allerdings ist die aus dem Temperaturunterschied bedingte Resistivitätsänderung für die mit mehr als 0,5 at% Nb dotierten Proben nicht so deutlich wie bei den mit 0,7 at% (bzw. 1 at%) Mn dotierten Proben, so dass die „optimal“ Nb-dotierten Proben mit der Zusammensetzung 70BF-30PT eine Resistivität von ca. $3 \times 10^6 \Omega\text{m}$ bei 150 °C besitzen.

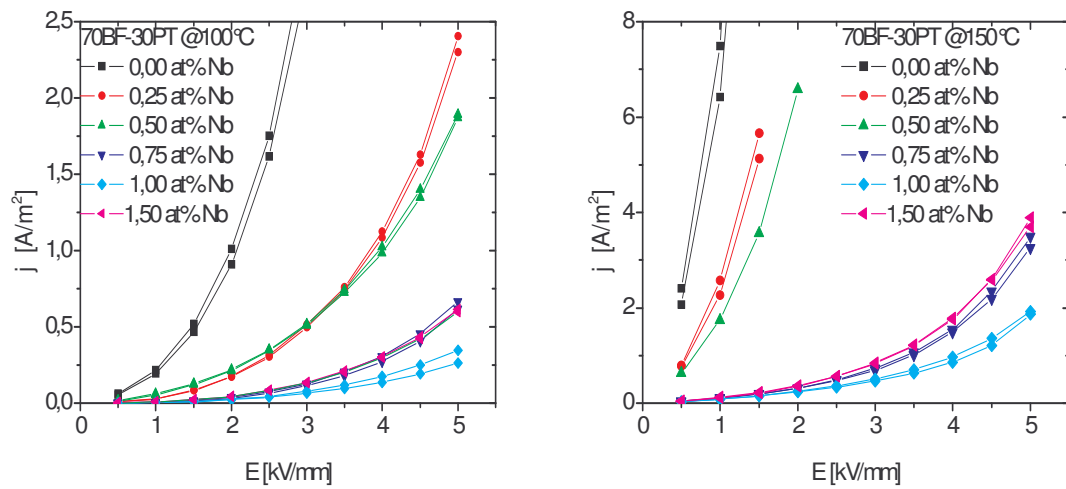


Abbildung 4.35: j - E -Kennlinien der Nb-dotierten Proben der Zusammensetzung 70BF-30PT bei 100 °C (links) und 150 °C (rechts).

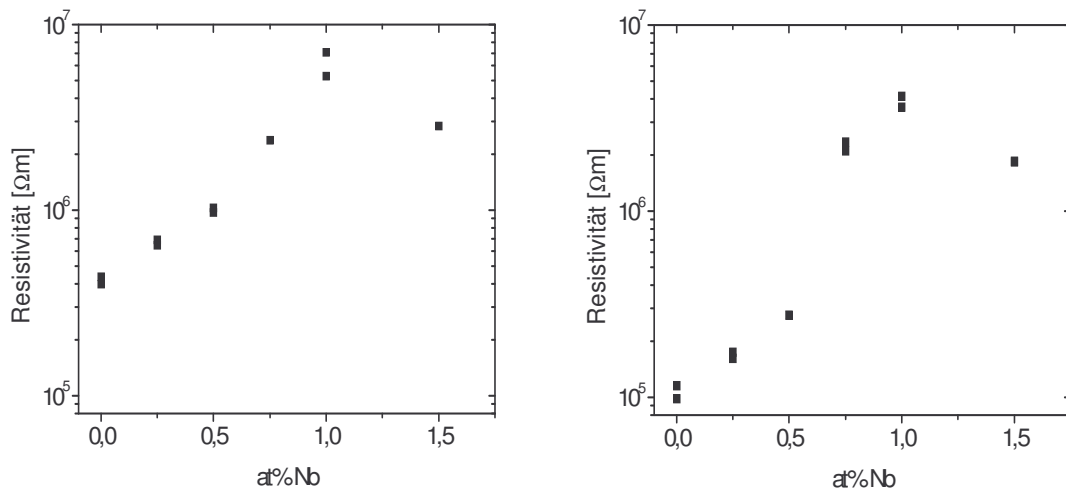


Abbildung 4.36: Resistivität der Nb-dotierten Zusammensetzung 70BF-30PT bei: 100 °C und 5 kV/mm für die dotierten Proben und 3 kV/mm für die undotierte Probe (links), 150 °C und 3 kV/mm für die dotierten Proben und 1 kV/mm für die undotierte, 0,25 at%-, 0,5 at%-dotierten Proben (rechts).

4.3.3 Polarisations- und Dehnungsmessung

Anhand der Polungs- und Dehnungshysterese in Abbildung 4.37, die mit Hilfe des in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Großsignalaufbaus aufgenommen wurden, erkennt man, dass in (dotiertem) BF-PT durchaus eine absolute Dehnung von ungefähr 2,5 ‰ (bzw. eine piezoelektrische Konstante d_{33} von ca. 165 pC/N) und eine spontane Polarisierung von ca. 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ erreichbar sind. Allerdings ist auch augenscheinlich, dass hierfür sehr hohe elektrische Felder erforderlich sind, wobei eine Sättigung der Polarisierung noch nicht erreicht ist und auch nicht bei anderen Proben erreicht wurde. Diese hohen elektrischen Felder konnten auch nicht an alle Proben angelegt werden, da viele zuvor elektrisch durchschlugen.

Um die verschiedenen Zusammensetzungen und Dotierungen vergleichen zu können, wurde eine Feldamplitude von 10 kV/mm gewählt.

In Abbildung 4.38 und 4.39 ist der Einfluss der Mn-Dotierung bei der Zusammensetzung 70BF-30PT auf die Polarisations- und Dehnungshysterese (für eine Feldamplitude von 10 kV/mm) zu erkennen. Die höhere Leitfähigkeit der undotierten Proben führt zu einer deutlichen Veränderung der Polarisationshysterese im Vergleich zu der mit den Mn dotierten Proben mit geringerer Leitfähigkeit. Tendenziell ist eine sehr leichte Verringerung der Polarisierung mit steigendem Mn-Gehalt zu erkennen.

Ein weitaus deutlicherer Effekt der Mn-Dotierung ist für die Dehnung der dotierten Proben mit der Zusammensetzung 70BF-30PT (Abbildung 4.39) zu sehen. Mit steigendem Mn-Gehalt wird die Dehnung deutlich reduziert, so dass die mit 1 at% Mn dotierte Probe nur noch über 0,55 ‰ und somit ca. 65% der Dehnung der undotierten Probe verfügt.

Eine Zusammenfassung für alle Zusammensetzungen und Dotierungsgrade ist für die Dehnung und die daraus ermittelte piezoelektrische Konstante d_{33} in Abbildung 4.40 und für die Polarisierung in Abbildung 4.41 wiedergegeben.

Die Zusammensetzung 50BF-50PT wurde nicht wiedergegeben, da die Dehnung der Proben im Bereich der Nachweisgrenze liegt und die Leitfähigkeit der dotierten Proben so groß ist, dass keine verwertbare Hysterese möglich ist. Dies ist auch der Grund, warum die undotierten Proben nicht in Abbildung 4.41 aufgeführt sind.

Die bereits erwähnte Korrelation zwischen steigendem Mn-Gehalt und reduzierter Dehnung bzw. piezoelektrischer Konstanten gilt für alle dargestellten Zusammensetzungen. Besonders auffällig ist der Sachverhalt, dass die Änderung der Dehnung mit steigendem Mn-Gehalt von 0,0 at% bis 1 at% Mn bei den Proben mit

deutlich rhomboedrischeren Struktur (72,5 at% bzw. 75 at% BF) mit mehr als 70 % sehr viel größer ist als bei den anderen untersuchten Zusammensetzungen, bei denen die Änderung weniger als 50% beträgt.

Für die Polarisation ergibt sich ein ähnliches Bild: Die Änderung der Polarisation mit steigendem Dotierungsgrad ist für die Zusammensetzungen mit 30 at% bis 35 at% PT im Vergleich zu der für die Zusammensetzungen mit 25 at% und 27,5 at% PT nur geringfügig.

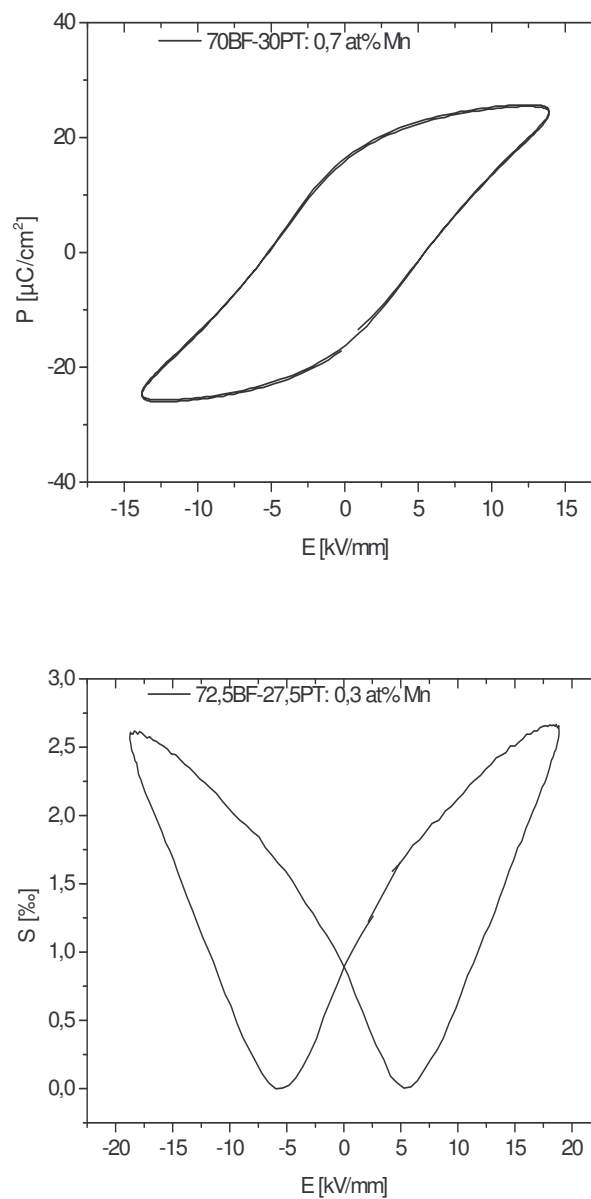


Abbildung 4.37: Polarisationshysterese einer mit 0,7 at% Mn dotierten Probe der Zusammensetzung 70BF-30PT (oben); Dehnungshysterese einer mit 0,3 at% Mn dotierten Probe der Zusammensetzung 72,5BF-27,5PT (unten).

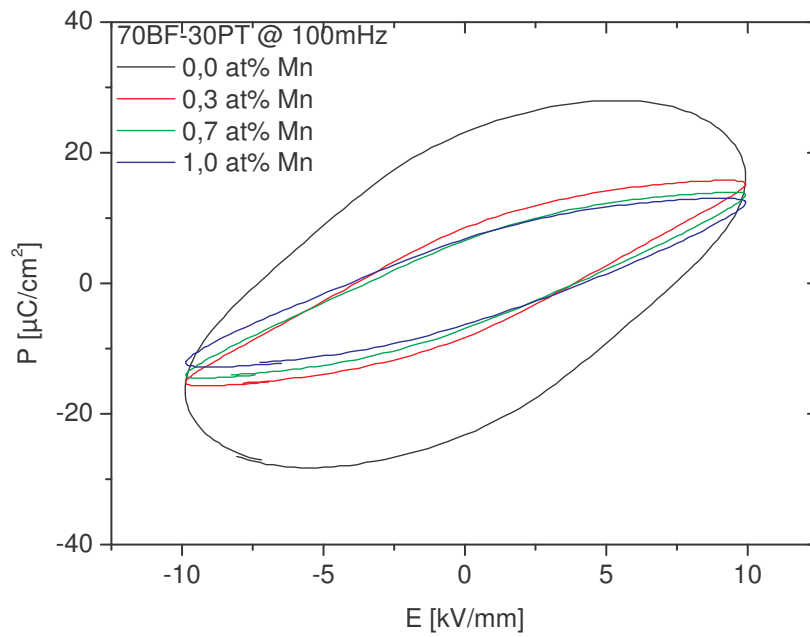


Abbildung 4.38: Polarisationshysteresen der Zusammensetzung 70BF-30PT mit verschiedenem Mn-Gehalt.

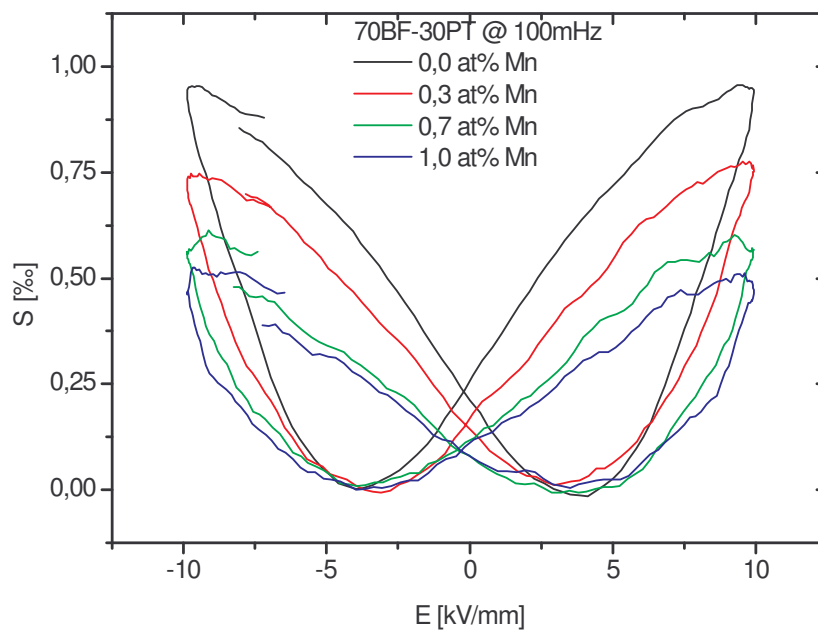


Abbildung 4.39: Dehnungshysteresen der Zusammensetzung 70BF-30PT mit verschiedenem Mn-Gehalt.

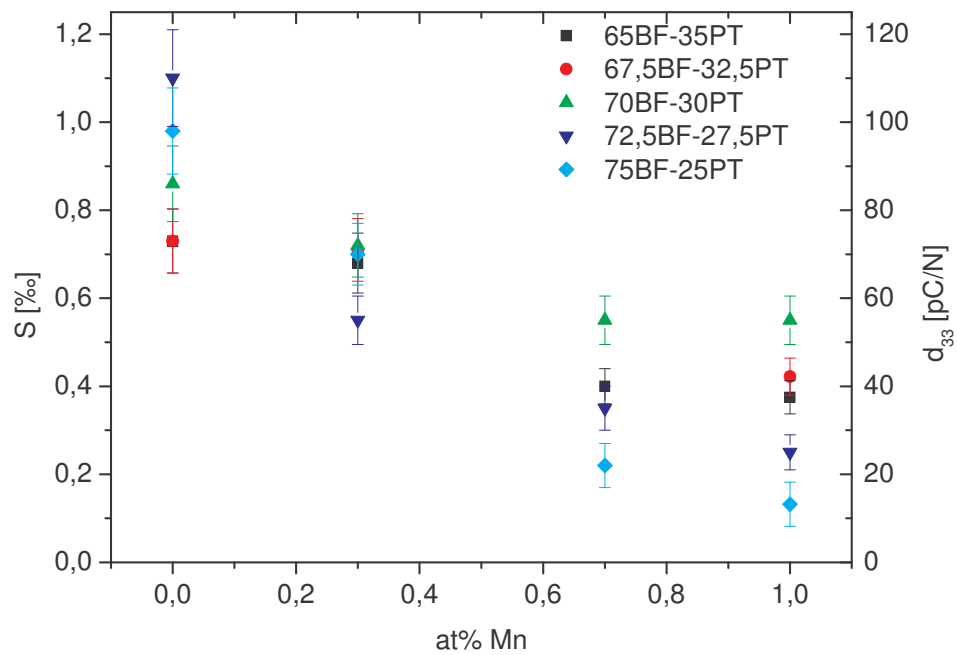


Abbildung 4.40: Maximale Dehnung bei 10 kV/mm und eine Abschätzung der piezoelektrischen Konstanten d_{33} als Funktion des Mn-Gehalts für verschiedene Zusammensetzungen.

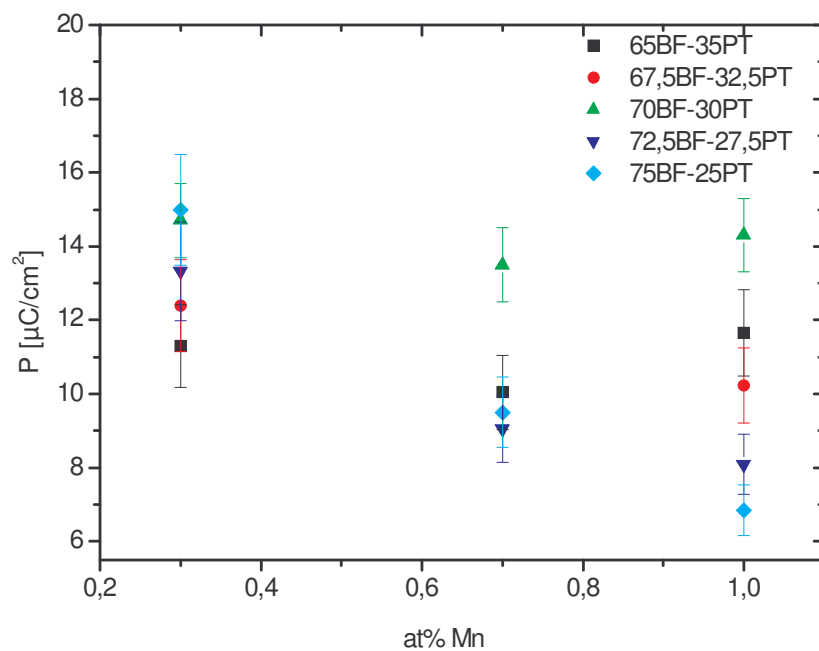


Abbildung 4.41: Maximale Polarisation bei 10 kV/mm mm als Funktion des Mn-Gehalts für verschiedene Zusammensetzungen.

Die Polarisations- und Dehnungshysterese der Nb-dotierten Proben der Zusammensetzung 70BF-30PT bei einer Feldamplitude von 10 kV/mm ist in Abbildung 4.42 bzw. 4.43 aufgetragen. Die Dehnung bei 10 kV/mm und die daraus ermittelte piezoelektrische Konstante d_{33} werden in Abbildung 4.44 als Funktion des Nb-Gehalts zusammengefasst.

Bis zu einer Beimengung von 0,5 at% Nb ist eine Steigerung der Dehnung bzw. der piezoelektrischen Konstanten d_{33} von etwa 65% im Vergleich zur undotierten Probe messbar (Abbildung 4.43 und 4.44). Gleichzeitig ist die Leitfähigkeit so hoch, dass keine aussagekräftige Polarisationshysterese detektierbar ist (Abbildung 4.42).

Mit steigendem Nb-Gehalt sinkt die Dehnung bzw. die piezoelektrischen Konstanten d_{33} und erreicht ihr Minimum bei 1 at% Nb mit ca. 35% des Wertes der undotierten Probe. Für die mit 1,5 at% Nb dotierten Proben steigt die Dehnung wieder auf ca. 75% der undotierten Probe (Abbildung 4.43 und 4.44).

Die Polarisation verläuft äquivalent, d.h. die Polarisation nimmt ab, erreicht ihr Minimum bei der 1 at% Nb-Dotierung mit $10,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und steigt anschließend auf das ca. 1,5-fache an (Abbildung 4.42).

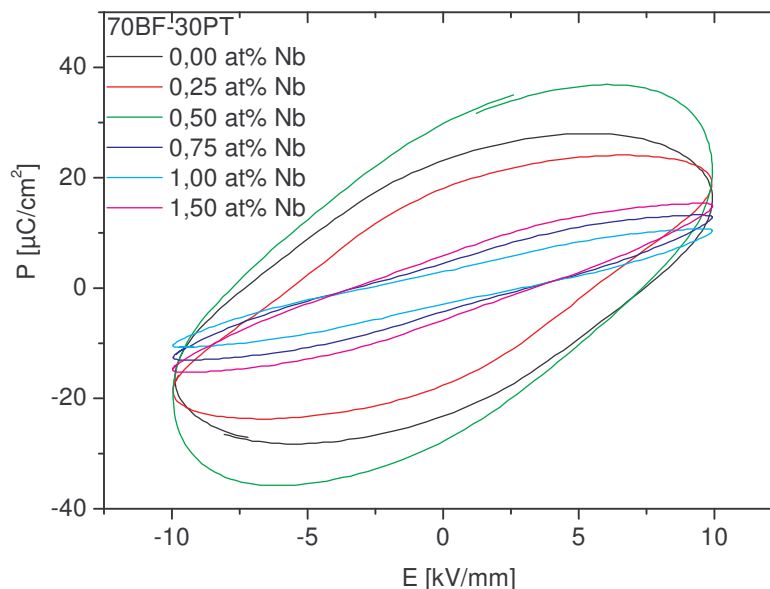


Abbildung 4.42: Polarisationshysteresen der Zusammensetzung 70BF-30PT mit unterschiedlichem Nb-Gehalt.

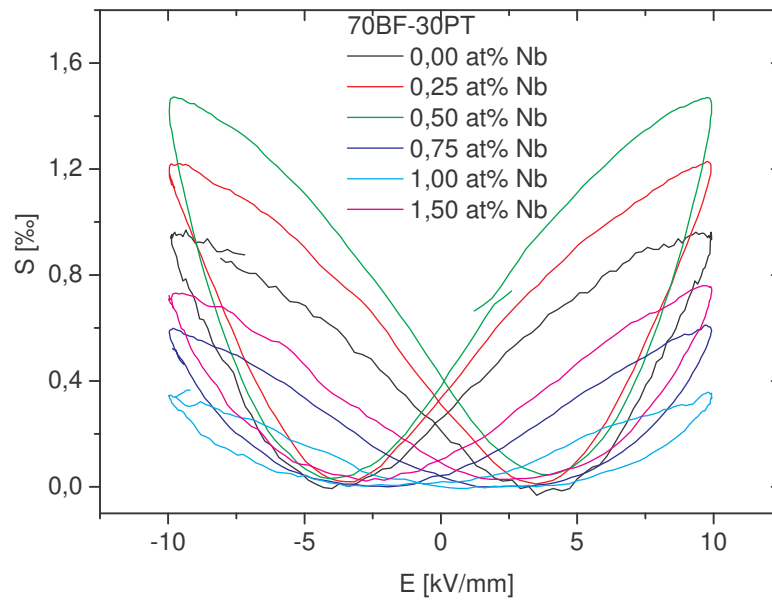


Abbildung 4.43: Dehnungshysteresen der Zusammensetzung 70BF-30PT mit unterschiedlichem Nb-Gehalt.

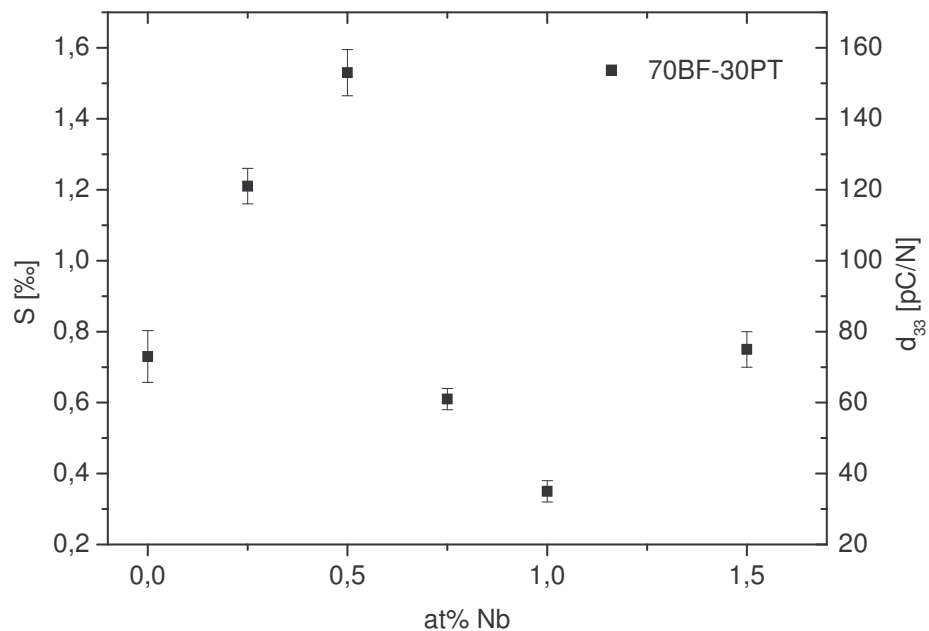


Abbildung 4.44: Maximale Dehnung bei 10 kV/mm und eine Abschätzung der piezoelektrischen Konstanten d_{33} als Funktion des Nb-Gehalts für die Zusammensetzung 70BF-30PT.

5 Diskussion

In der folgenden Diskussion werden die Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen hergestellt und die ermittelten Eigenschaften mit denen bereits aus der Literatur bekannten verglichen. Die Gliederung orientiert sich dabei an der Beschreibung der experimentellen Ergebnisse. Das besondere Augenmerk dieser Arbeit liegt auf dem dritten Teil, der sich mit den elektrischen Eigenschaften beschäftigt und der den Einfluss der Dotierungen auf die Leitfähigkeit der Feststofflösung BF-PT erläutert.

5.1 Pulver und Gefüge

Die in Kapitel 4.1.1 vorgestellten XRD-Untersuchungen zeigen eine deutliche Änderung der Struktur bei Änderung der Zusammensetzung im Bereich von 50BF-50PT bis 75BF-25PT. Sie geht von einer deutlich tetragonalen Phase bei 50 at% BF über eine gleichzeitig vorliegende rhomboedrische und tetragonale Phase bei ca. 70 at% BF, den Bereich der MPB, über in eine fast vollkommen rhomboedrische Phase bei 75 at% BF. Dies entspricht dem bereits in der Literatur bekannten Phasendiagramm [35, 37].

Ein Vergleich der aufgenommenen Diffraktogramme der dotierten wie auch undotierten Proben mit den in der Literatur [39, 43, 55] gezeigten weist keine Unterschiede auf. Die geringfügig vorhandene Fremdphase, die besonders bei hohem BF-Anteil auftritt, deutet auf nicht reagiertes Bi_2O_3 hin. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes dieser Verbindung von ca. 820 °C ist das Verschwinden des Reflexes nach dem Sintern ein Indiz dafür. Die Diffraktogramme von Bi_2O_3 zeigen einen Hauptreflex, der an der Stelle des Fremdphasen-Reflexes liegt und somit die Vermutung bekräftigt. Untermuert wird dies von Referenz [45], die sich mit der Herstellung von BF-PT beschäftigt.

Die in Kapitel 4.1.2 beschriebene Gas-Adsorptionsmessung zeigt, dass das Pulver über Mikroporen verfügt und eine mittlere Partikelgröße von ca. 300 nm aufweist. Die aus der Laserstreuung bestimmte monodisperse Verteilung mit einem Maximum bei 2 μm weist auf eine leichte Agglomeratbildung hin.

Diese ermittelten Eigenschaften der untersuchten Pulver legen den Schluss nahe, dass sie eine gute Grundlage für die Herstellung einer Massivkeramik bieten [80].

Die Dichte der Proben mit einem BF-Anteil zwischen 65 at% und 75 at% erreicht mit Werten von 7,6 g/cm^3 bis 8 g/cm^3 etwa 94,5 % bis 98 % der theoretischen Dichte aus Referenz [40] und stimmt gut mit den Werten aus [40, 89] überein. Die Proben mit einem BF-Gehalt von 50 at% weisen im Vergleich zu der in Referenz [40] mit 7,1 g/cm^3 , was knapp 90% der theoretischen Dichte entspricht, eine zu geringe Dichte auf. Die Ursache besteht in den nicht optimierten Sinterparametern, der Sintertemperatur und die Sinterdauer, die dazu führen, dass die Proben nicht vollständig verdichtet sind. Der Einfluss der Dotierung auf das Sinterverhalten ist nur bei der Zugabe von Zink(oxid) von Bedeutung, da dieses als Sinterhilfe fungiert [90-92]. Daraus resultierte, dass die Sintertemperatur je nach Dotierungsgrad reduziert werden musste, um ein Zerstören der Probe zu vermeiden. Dies hatte zur Folge, dass die Sinterparameter für die mit 0,75 at% Zn dotierten Proben nicht optimal gewählt wurden, so dass die Proben nicht die für die jeweilige Zusammensetzung erwünschte Dichte erreichten. Die Verringerung der Sintertemperatur ist ein deutlicher Vorteil für zukünftige Anwendungsgebiete im Bereich der Elektronik, da sie den Einsatz z.B. von Silber mit einer Schmelztemperatur von ca. 960 °C als Elektrodenmaterial in einem Verbundwerkstoff erlaubt und einen Rückgriff auf teure Metalle mit höheren Schmelztemperaturen unnötig macht.

Das aus den HREM-Bildern der undotierten als auch der Mn- und Nb-dotierten Proben zu erkennende Gefüge (Kapitel 4.1.4) mit Korngrößen bis zu 1 μm entspricht denen aus den Referenzen [39, 40]. Die geringfügig größere Porosität der Zusammensetzung 50BF-50PT ist konsistent mit der bereits bei der Dichte festgestellten geringeren Verdichtung dieser Proben.

Obwohl stochastisch verteilte Strukturen aus einer Fremdphase, die wohl aus Bi_2O_3 besteht, in allen Proben entdeckt wurden, ist kein Zusammenhang zwischen den Dotierungen und den Dotiergehalten mit dieser Struktur erkennbar.

Somit kann von weitestgehend homogenen Proben ausgegangen werden. Dies wird auch durch die EDX-Untersuchungen bestätigt. Der Unterschied in den Anteilen der Elemente, die den gleichen Platz einnehmen, d.h. im Fall des A-Platzes die Elemente Bi und Pb bzw. auf dem B-Platz die Elemente Fe und Ti, liegen im Rahmen der Messgenauigkeit des Analyseverfahrens.

Die aus den TEM-Bildern (Kapitel 4.1.5) resultierenden Kontraste werden wie bei Woodward [39, 40] unterschiedlichen strukturellen Bereichen innerhalb der Probe zugeordnet, auch wenn keine quantitativen Kippexperimente am TEM durchgeführt wurden. Die lammellenartigen Domänen, deren Kontrast auf das Vorhandensein von Zwillingssebenen, an denen sich Punktdefekte anlagern, zurückzuführen ist [93], sind charakteristisch für die tetragonale Phase. Die rhomboedrischen Domänen äußern sich in einem eher diffusen Kontrast. In allen Proben ist eine Koexistenz dieser beiden Strukturen ersichtlich, wobei tendenziell höhere Anteile an T-Domänen bei Zusammensetzungen mit niedrigerem BF-Anteil zu erkennen sind.

Die bisherigen Ergebnisse aus der Charakterisierung der hergestellten Pulver und Proben, ihrer Homogenität, ihres Gefüges und ihren Eigenschaften, zeigen, dass die Proben in allen Belangen den Erwartungen entsprechen und somit eine geeignete Grundlage für die Diskussion der mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften der Volumenkeramiken darstellen.

5.2 Simultane Thermoanalyse und temperaturabhängige E-Modul-Bestimmung

Die in Kapitel 4.2.1 beschriebene simultane Thermoanalyse lieferte keinen signifikanten Aufschluss über Phasenübergänge, chemische oder physikalische Reaktionen für die Proben mit einer Zusammensetzung im Bereich der MPB. Dieses Phänomen ist bereits aus DTA-Untersuchungen aus der Literatur [38, 40] bekannt. Womöglich ist dieses Verhalten auf die Überlagerung verschiedener Prozesse zurückzuführen, die wie die in [94] beschriebene Leerstellenbildung [94] zur Wärmekapazität beitragen, so dass der Phasenübergang überdeckt wird.

Aus der Messung des temperaturabhängigen E-Moduls (Kapitel 4.2.2) lässt sich eindeutig erkennen, dass das beobachtete hysteretische Verhalten ausschließlich durch das thermische Nichtgleichgewicht bestimmt ist und somit nicht auf die Bildung von Mikrorissen [84] zurückzuführen ist. Die HREM-Aufnahmen von ungepolten (und bei 8 kV/mm gepolten) Proben zeigen, dass keine Mikrorisse vorhanden sind. Sie sind somit konsistent mit der E-Modul-Messung. Das bedeutet, dass trotz der starken teragonalen Verzerrung der untersuchten Zusammensetzungen [35, 37, 40] die dadurch verursachten Eigenspannungen nicht so hoch sind, als dass es dadurch zur Bildung von Mikrorissen kommt.

5.3 Elektrische Messungen

Die aus der Impedanzmessung bestimmte Phasenübergangstemperatur von 635 °C (Kapitel 4.3.1) für die Zusammensetzungen im Bereich der MPB stimmt gut mit der von Sunder et al. überein, die sie mittels Röntgenuntersuchungen bei 632 °C gefunden haben [38]. Sowohl für diese als auch die mit der Zusammensetzung von 50BF-50PT, bei der der Übergang bei 570 °C stattfindet, ist darüber hinaus eine Übereinstimmung mit den in [35] angegebenen Werten feststellbar.

Die aus der Impedanzmessung bestimmten Leitfähigkeiten undotierter Proben stimmen größtenteils mit den Ergebnissen aus Referenz [55] überein. Sie sind jedoch verglichen mit denen von Comyn et al. [43] um ungefähr eine Größenordnung geringer. Zu ähnlichen Resultaten kommen Comyn et al. [59] für Resistivitätsmessungen bei hohen elektrischen Feldern. Auch hier zeigen die undotierten Proben eine deutlich höhere Resistivität als die in dieser Arbeit gemessenen. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied könnte in der Herstellung (z. B. unterschiedliche Sinterparameter und Pulveraufbereitung) liegen. Die in diesem Artikel [59] vorgestellten „optimal“ mit Sb dotierten Proben liefern jedoch Resistivitätswerte, die mit denen in dieser Arbeit für „optimal“ dotierte Proben vergleichbar sind.

Die gemessenen Dehnungen von bis zu 2,5 ‰ bzw. die ermittelten piezoelektrischen Konstanten d_{33} von bis 165 pC/N entsprechen im Rahmen der experimentellen Vergleichbarkeit denen aus Referenz [44]. Auch die Polarisationsmessungen und die gemessene spontane Polarisation von bis zu 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ist in Einklang mit der Literatur [44, 62].

Die elektrische Leitfähigkeit wird, wie in Kapitel 4.3 gezeigt, durch Dotierung mit Mangan und Niob deutlich beeinflusst. Die möglichen Ursachen dieses Verhaltens werden im Folgenden diskutiert. Dazu ist in Abb. 5.1 und 5.2 exemplarisch die Leitfähigkeit der Mn- und Nb-dotierten Zusammensetzung 70BF-30PT in einem Arrhenius-Plot dargestellt. Im Temperaturbereich von 200 °C (bzw. 0,0021 K⁻¹) bis 550 °C (bzw. 0,0012 K⁻¹) beobachtet man einen näherungsweise linearen Verlauf der Kurven.

Die Abweichungen von diesem Verlauf, die besonders für die Mn-dotierten Proben bei Temperaturen unterhalb von 200 °C (bzw. größer als 0,0021 K⁻¹) beobachtet werden, sind apparativ bedingt. Dies erkennt man anhand der Abbildung 5.3 (Bode-Plot), in der der Betrag der Impedanz und der Phasenwinkel gezeigt sind, die man aus den im Anhang aufgeführten Gleichungen aus den ursprünglichen gemessenen Größen C_p und D bestimmen kann und die nur ein anderes Bild dieser Größen darstellen [85, 86]. Man erkennt, dass bei niedrigen Temperaturen ein Sättigungswert des Betrags der Impedanz bzw. ein Phasenwinkel von 0° auch für niedrige Frequenzen nicht erreicht wird und somit ein aussagefähiger Vergleich dieser Werte mit denen bei höheren Temperaturen nicht zweckdienlich ist.

Die Änderungen des Verlaufs der Leitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb von 200 °C resultieren deshalb aus Beiträgen verschiedener Ladungsträger und deren Wechselwirkungen. Zur Untersuchung dieser verschiedenen Beiträge wurde eine lineare Funktion an die Kurven angepasst:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad (5.1)$$

$$\Rightarrow \ln \sigma(T) = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k_b} \frac{1}{T} \quad (5.2)$$

Anhand der Aktivierungsenergie E_a und des Vorfaktors $\sigma_0 = \left(\frac{1}{\rho}\right)$ lassen sich dann Rückschlüsse über die Ursachen der Leitfähigkeit ziehen.

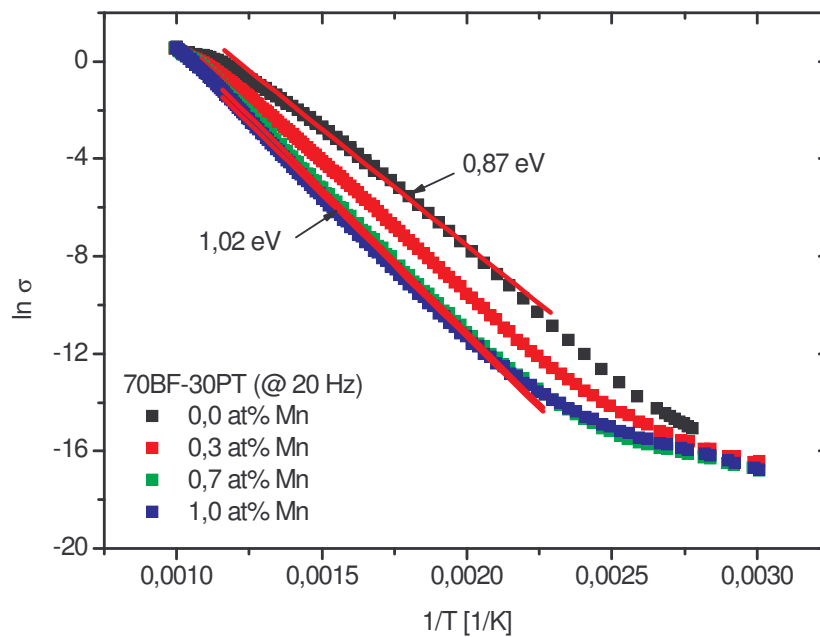


Abbildung 5.1: Arrhenius-Plot der Leitfähigkeit und deren Fit-Geraden (rot) für die Zusammensetzung 70BF-30PT mit unterschiedlichen Mn-Gehalten.

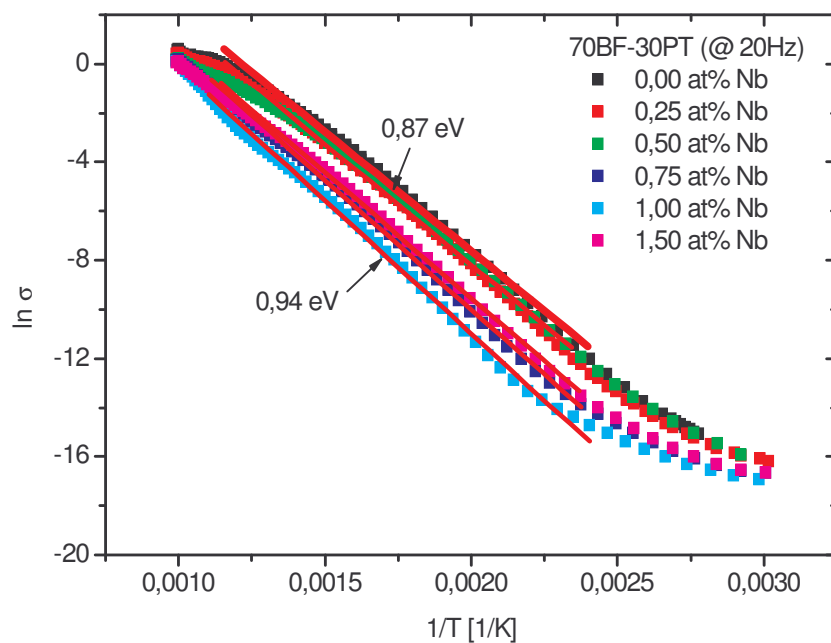


Abbildung 5.2: Arrhenius-Plot der Leitfähigkeit und deren Fit-Geraden (rot) für die Zusammensetzung 70BF-30PT mit unterschiedlichen Nb-Gehalten.

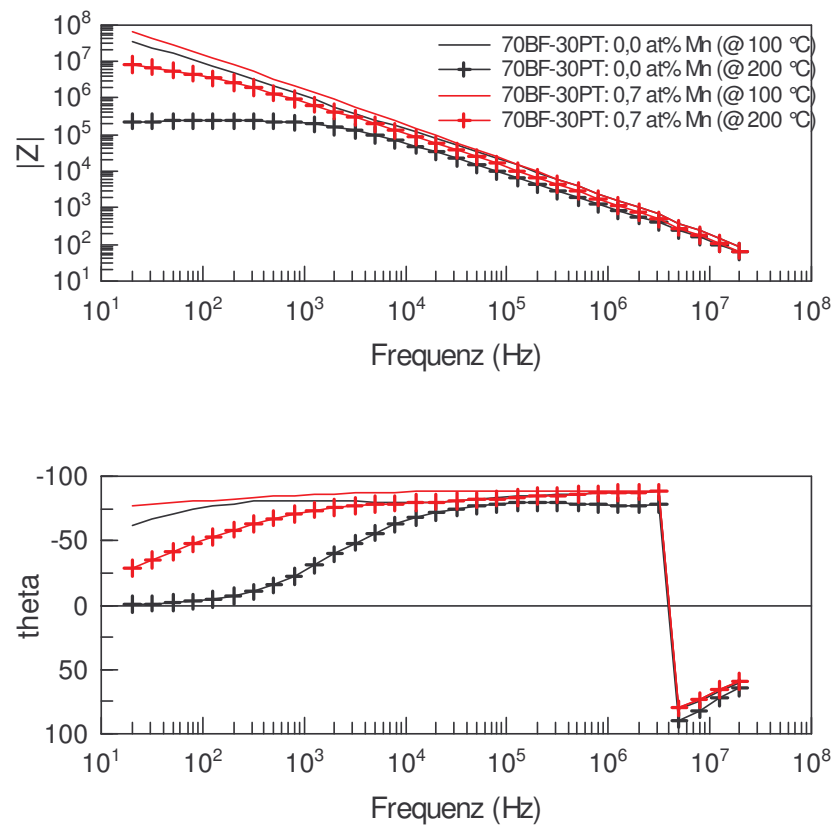
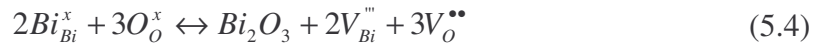
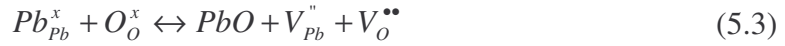


Abbildung 5.3: Betrag der Impedanz und des Phasenwinkels „theta“ (Bode-Plot) für verschiedene Temperaturen und Dotierungsgrade.

Die aus der Anpassung im relevanten Temperaturbereich zwischen 200 °C und 550 °C erhaltenen Parameter sind für die verschiedenen Zusammensetzungen und Mn- bzw. Nb-Gehalte in den Abbildungen 5.4 und 5.5 bzw. 5.6 und 5.7 dargestellt.

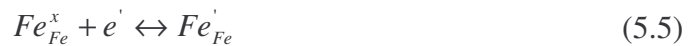
Man erkennt, dass sich bei den Proben mit einem Bi-Gehalt von 65 at% bis 75 at% Bi die Aktivierungsenergie von der undotierten Probe zu den Mn-dotierten Proben von 0,87 eV auf Werte um 1,05 eV erhöht. Der Vorfaktor ändert sich dabei nur geringfügig. Anders verhält es sich mit der Zusammensetzung 50BF-50PT, bei der sich die Aktivierungsenergie mit zunehmendem Mn-Gehalt kaum ändert und sich im Bereich von 1 eV bewegt. Der angegebene Vorfaktor ρ , der einer Resistivität entspricht, steigt von $2,5 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ auf das annähernd 6-fache.

Dies lässt folgende mögliche Schlussfolgerung zu: Aus der zunehmenden Bedeutung des Verdampfens von bei Temperaturen ab 800 °C resultiert die bei der Herstellung der undotierten Proben aus der Literatur bekannte Bildung von Pb-, O- und Bi-Leerstellen (Kröger-Vink-Notation) [55]:



Die Aktivierungsenergie von O-Leerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ liegt im Bereich von 1 eV bis 1,1 eV [95, 96, 97]. Die O-Leerstellen gehören zu den einzigen Gitterdefekten in Perowskiten mit signifikanter Beweglichkeit [95, 96, 97] und sie könnten somit einen Beitrag zur ionischen Leitfähigkeit liefern.

Der Beitrag der O-Leerstellen zur Leitfähigkeit bei den undotierten Proben ist jedoch wegen ihrer geringen Beweglichkeit im relevanten Temperaturbereich von 200 °C bis 550 °C zu gering, solange keine sehr großen elektrischen Felder angelegt werden, um die Leitfähigkeit zu erklären. Aus diesem Grund muss es zumindest noch einen anderen Beitrag geben. Dazu kann die Bildung von Fe^{2+} auf Fe^{3+} -Plätzen beisteuern, wie sie bereits aus [55, 60] bekannt ist. Dies hat zur Folge, dass das Hüpfen von Elektronen (Hopping-Prozess) ermöglicht wird.



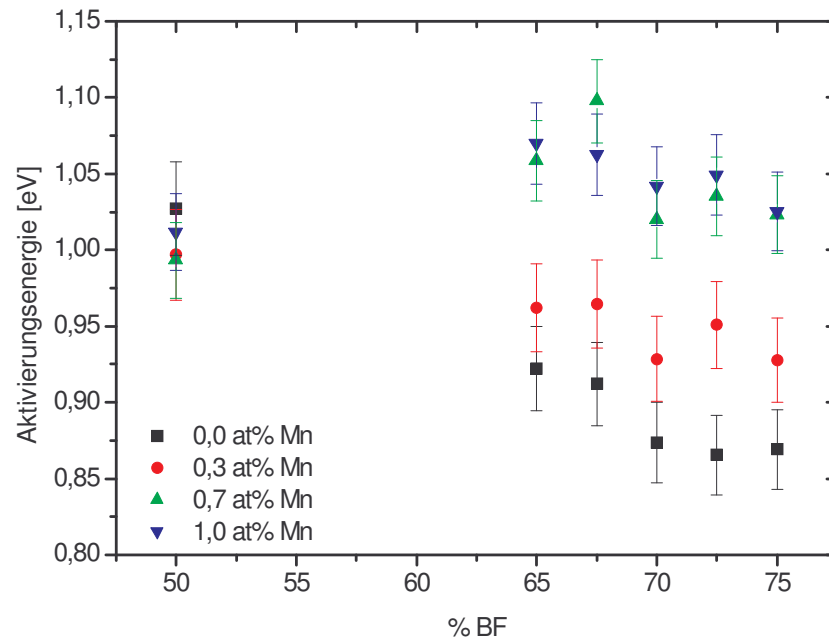


Abbildung 5.4: Aktivierungsenergie für unterschiedliche Zusammensetzungen und Mn-Gehalte.

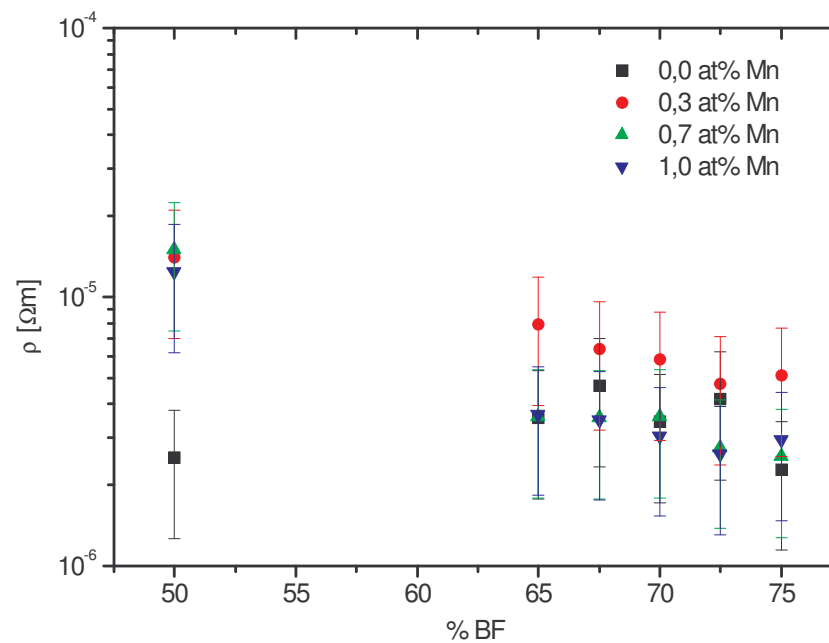


Abbildung 5.5: Vorfaktor aus dem Arrhenius-Fit für unterschiedliche Zusammensetzungen und Mn-Gehalte.

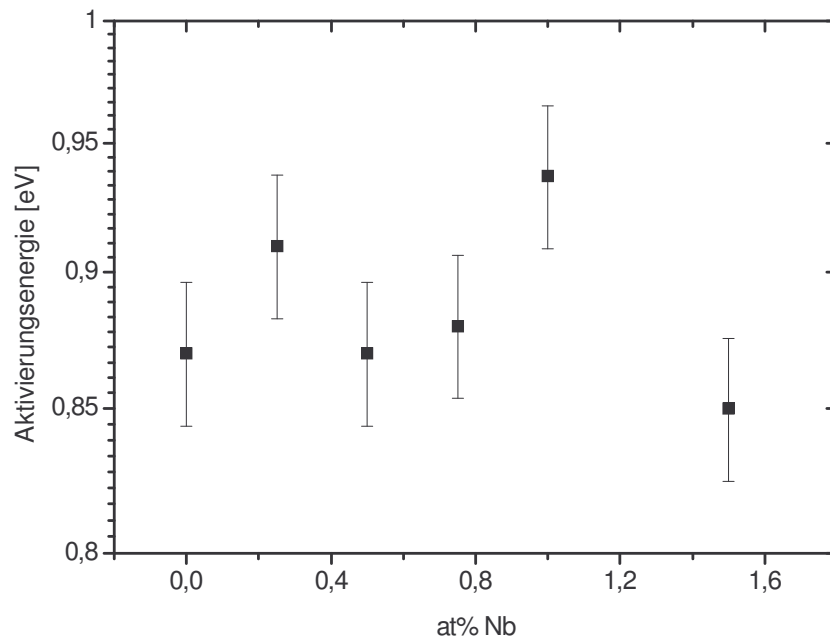


Abbildung 5.6: Aktivierungsenergie der Zusammensetzung 70BF-30PT bei unterschiedlichen Nb-Gehalten.

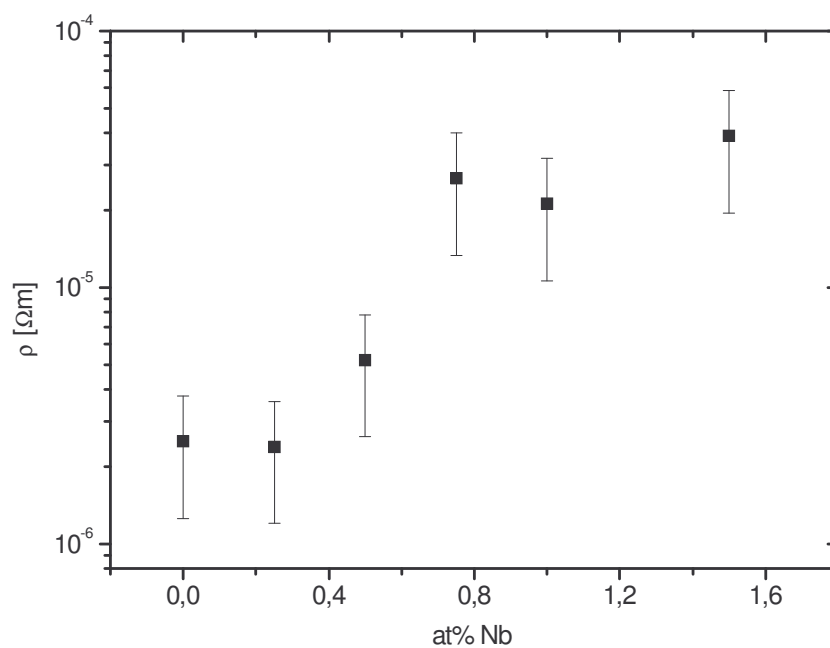
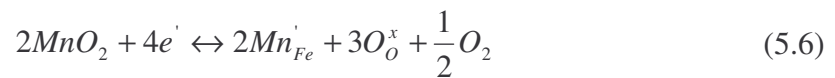


Abbildung 5.7: Vorfaktor aus dem Arrhenius-Fit für die Zusammensetzung 70BF-30PT bei unterschiedlichen Nb-Gehalten.

Anhand der in Kapitel 4.3.1 gezeigten Impedanzmessungen an undotierten Proben mit unterschiedlichem BF-Gehalte ist erkennbar, dass mit sinkendem BF-Anteil und somit sinkendem Fe-Anteil auch die Leitfähigkeit sinkt. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass das Hüpfen von Elektronen signifikant zur Leitfähigkeit beiträgt. Somit stellt dieser Prozess in dem relevanten Temperaturbereich den dominanten Leitungsträgermechanismus bei den undotierten Proben dar.

Bei Substitution von Eisen durch Mangan kommt es zu einer Änderung der Beiträge zur Leitfähigkeit, die wie folgt aussehen könnte:



Des Weiteren ist es möglich, dass Mn_{Fe}' bzw. Mn_{Ti}'' mit einer O-Leerstelle einen Komplexdefekt der Form $Mn_{Fe}' - V_O^{\bullet\bullet}$ bzw. $Mn_{Ti}'' - V_O^{\bullet\bullet}$ bildet. Dieser Komplexdefekt trägt zur Klemmung von Domänenwänden bei [100-102], was die beobachtete Reduzierung der Polarisierung und der Dehnung (Kapitel 4.3.3) erklären würde.

Eine Änderung der Lokalisation der Elektronen durch Mangan und die Bildung eines Komplexdefekts hat eine Reduzierung der Anzahl der Elektronen zur Folge, die zur Leitfähigkeit beitragen, und erklärt somit die Steigerung der Resistivität.

Einen Hinweis auf die Lokalisierung liefert die Abbildung 5.8, die den normierten Betrag des Imaginärteils der Impedanz bzw. des elektrischen Moduls zeigt und die sich mittels der im Anhang aufgeführten Formeln aus den gemessenen Größen C_p und D

ergeben. Die Verschiebung zwischen $\left| \frac{Z''}{Z_{\max}''} \right|$ und $\left| \frac{M''}{M_{\max}''} \right|$ deutet nach [99] auf

Leitfähigkeitsbeiträge hin, die von lokalisierten Ladungsträger verursacht werden. Im Gegensatz dazu würden delokalisierte Ladungsträger einem Überlappen der Kurvenmaxima entsprechen.

In Abbildung 5.8 ist die Verschiebung bei der Mn-dotierte Probe deutlich größer als bei der undotierten Probe, was für eine Änderung der Lokalisierung der Elektronen sprechen würde.

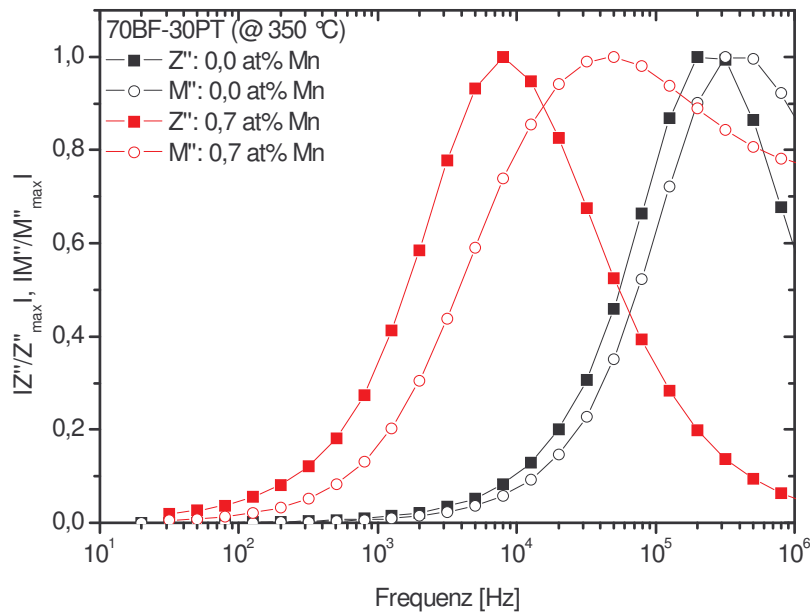


Abbildung 5.8: Normierter Imaginärteil der Impedanz Z'' und des elektrischen Moduls M'' für undotierte und mit Mn dotierte Proben der Zusammensetzung 70BF-30PT für verschiedene Frequenzen bei 350 °C.

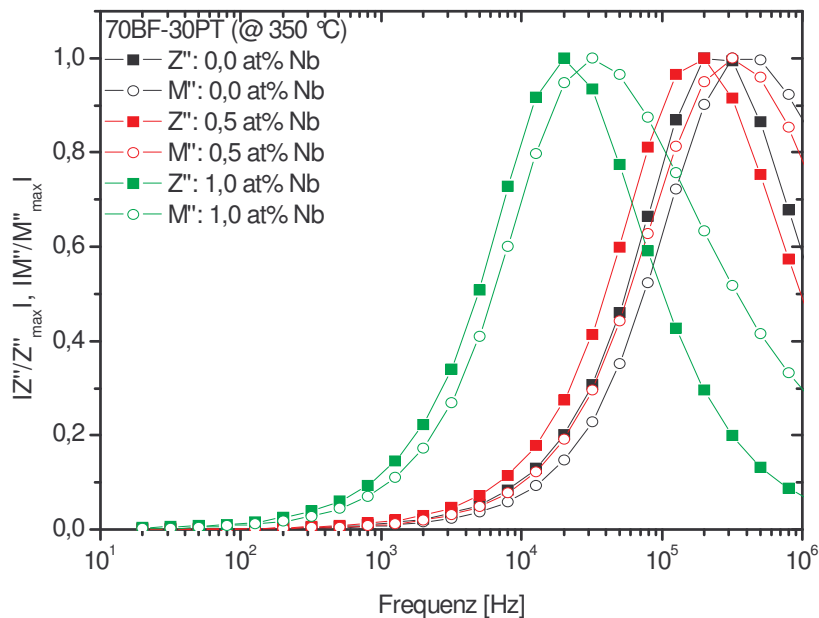


Abbildung 5.9: Normierter Imaginärteil der Impedanz Z'' und des elektrischen Moduls M'' für undotierte und mit Nb dotierte Proben der Zusammensetzung 70BF-30PT für verschiedene Frequenzen bei 350 °C.

Die Resultate aus Kapitel 4.3.2 liefern keinen weiteren Aufschluss auf den Ladungstransport in den untersuchten Proben. Die Stromdichte bei hohen angelegten elektrischen Feldern folgt nicht dem ohmschen Gesetz. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass, besonders bei den dotierten Proben mit deutlich verbesserter Resistivität, Ionenleitung eine Rolle spielen könnte [94, 98]. Jedoch lässt sich diese Frage aufgrund der Datenlage nicht klären, da auch weitere Leitungsmechanismen wie Schottky-Emission [103, 104] und durch Raumladung bedingte Ladungsträger [105, 106], als auch polaronische Leitfähigkeit [107, 108] mögliche Ursachen dafür sein könnten.

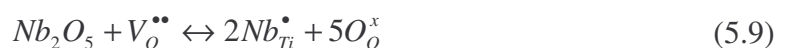
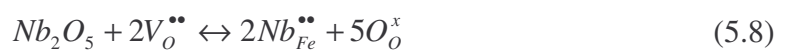
Die Proben mit der Zusammensetzung 50BF-50PT zeigen als einzige keine eindeutige Verringerung der Leitfähigkeit durch Mn-Dotierung bei der Resistivitätsmessung. Eine mögliche Ursache könnte in der erhöhten Porosität liegen, die die Proben empfindlicher gegen äußere Einflüsse, wie. z. B. das Eindringen von Feuchtigkeit, macht [6, 98] und somit zur möglichen Änderung der physikalischen Eigenschaften der Probe führt.

Die Nb-dotierten Proben der Zusammensetzung 70BF-30PT zeigen im Vergleich zu den Mn-dotierten ein etwas anderes Verhalten.

Bei einem Nb-Gehalt bis 0,5 at% ändert sich die Leitfähigkeit kaum. Erst bei höherer Nb-Konzentration erfolgt eine Steigerung der Resistivität um eine Größenordnung (Kapitel 4.3.1 und 4.3.2). Die Aktivierungsenergie ändert sich dabei kaum (Abbildung 5.6) und liegt in einem Bereich zwischen 0,85 eV bis 0,94. Der aus der Anpassung ermittelte Vorfaktor ρ ist für Nb-Dotierungen mit mehr als 0,5 at% um eine Größenordnung gestiegen (Abbildung 5.7).

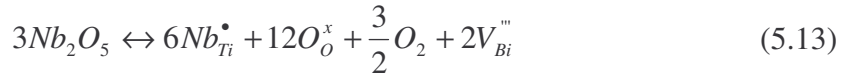
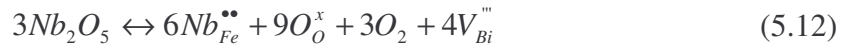
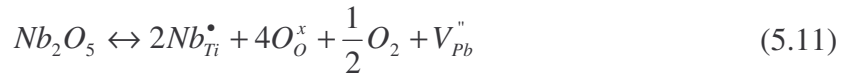
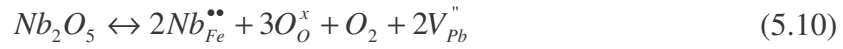
Einen Hinweis auf den Einfluss des Niobs auf die Lokalisation der Elektronen, wie es bei den Mn-dotierten Proben zu erkennen war, ist nicht festzustellen (Abbildung 5.9).

Die P(E)- und S(E)-Messungen zeigen ein Ansteigen der Polarisierung bzw. Dehnung bis zu einem Nb-Anteil von 0,5 at% (Kapitel 4.3.3). Eine mögliche Ursache könnte in der Reduzierung der Anzahl der O-Leerstellen liegen [4, 102]:



Dies hätte zur Folge, dass der Ladungstransport und somit die Leitfähigkeit in diesem Temperaturbereich für die geringen Nb-Konzentrationen nicht beeinflusst wird.

Um die Ladungsneutralität des Systems zu gewähren, könnte ein Nb-Gehalt von mehr als 0,5 at% mit der Bildung von zusätzlichen Defekten auf dem A-Platz einhergehen:



Die zusätzlichen Defekte wären dann die Ursache für die Verringerung der Polarisierung und der Dehnung, indem sie Defektdipole bilden und somit die Domänenbeweglichkeit reduzieren [102]. Die Leitfähigkeit würde aufgrund der sehr geringen Beweglichkeit der Defekte nicht erhöht werden.

Die Defektdipole könnten jedoch zusätzliche Hindernisse für das Elektronen-Hopping darstellen, so dass mehr Sprünge durchgeführt werden müssten, um eine gewisse Wegstrecke zu überbrücken. Das könnte dann bei Konzentrationen von mehr als 0,5 at% Nb in der beobachteten Verringerung der Leitfähigkeit bei gleichzeitig kaum geänderter Aktivierungsenergie resultieren.

6 Zusammenfassung

Die elektrische Leitfähigkeit und das piezoelektrische Verhalten von Bismutferrit-Bleititanat wurden untersucht. Dazu wurden verschiedene Zusammensetzungen hergestellt und charakterisiert. Um die Leitfähigkeit zu reduzieren, wurden verschiedene Zusammensetzungen mit verschiedenen Elementen (Mangan, Zink, Niob) in unterschiedlicher Konzentration dotiert.

Das Dotieren mit Mangan verbesserte die Resistivität, so dass Steigerungen bei den Zusammensetzungen zwischen 65 at% und 75 at% BF von mehr als einer Größenordnung erreicht wurden. Der Effekt bei der Zusammensetzung mit 50BF-50PT war nur gering.

Mit steigendem Mn-Gehalt wurde jedoch eine Reduzierung der piezoelektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften beobachtet, so dass im Vergleich zu undotierten Proben höhere elektrische Felder erforderlich sind um die gleichen Werte für Polarisierung und Dehnung zu erhalten. Dennoch konnten bei entsprechend hohen elektrischen Feldern (≥ 14 kV/mm) Dehnungen von bis zu 2,5‰ und piezoelektrische Konstanten d_{33} von bis zu 165 pC/N ermittelt werden. Für die spontane Polarisierung waren Werte von bis zu 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ möglich, wobei eine Sättigung der Polarisierung nicht beobachtet wurde.

Zink zeigte in den verschiedenen Zusammensetzungen keinen Effekt in Bezug auf die Leitfähigkeit. Es erwies sich aber als Sinterhilfe, so dass die Sintertemperatur gesenkt werden konnte/musste und eine Vergrößerung der Körner beobachtet wurde.

Das Dotieren mittels Niob zeigte ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Verringerung der Leitfähigkeit. Dieser Effekt war aber im Gegensatz zu den Mn-dotierten Proben nicht linear. D. h. die Steigerung der Resistivität korreliert nicht direkt mit steigendem Nb-Gehalt, sondern wurde erst beobachtet, nachdem eine gewisse Konzentration (von 0,5 at%) überschritten wurde.

Ein ähnliches Verhalten zeigten die Messungen der Polarisierung und der Dehnung, die bis zu einer Konzentration von 0,5 at% Nb anstiegen und danach deutlich unter die Werte der undotierten Proben sanken.

Ein Erklärungsansatz basierend auf der geänderten Defektchemie durch Dotieren mit Mangan bzw. Niob wurde vorgeschlagen, um die verschiedenen Ergebnisse aus den elektrischen Messungen in Zusammenhang zu bringen.

Trotz der aus der Literatur bekannten hohen Tetragonalität der untersuchten Zusammensetzungen waren die dadurch verursachten Eigenspannungen nicht hoch genug, um Mikrorissbildung zu initiieren.

Literaturverzeichnis

- [1] A. S. Sonin, B. A. Strukov, *Einführung in die Ferroelektrizität*, Akademie-Verlag, Berlin (1974).
- [2] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford (1977).
- [3] B. A. Strukov, A. P. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena in Crystals*, Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [4] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991).
- [5] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik (12. Aufl.)*, Oldenbourg Verlag, München (1999).
- [6] A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics*, Chapman & Hall, London (1990).
- [7] Piezo Systems, Inc., <http://www.piezo.com/tech4history.html>.
- [8] R. C. Turner, P. A. Fuiere, R. E. Newnham, T. R. Shrout, *Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: A review*, Appl. Acoustics **41**, 299 (1994).
- [9] N. Setter, Ed., *Piezoelectric Materials in Devices*, EFPL Swiss Federal Institute of Technology Lausanne, Switzerland (2002).
- [10] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, Marietta, OH (1971).
- [11] Physik Instrumente, <http://www.physikinstrumente.de/de/pdf/Piezo-Tutorium.pdf>.
- [12] S. Zhang, R. Xia, L. Lebrun, D. Anderson, T. R. Shrout, *Piezoelectric materials for high power, high temperature applications*, Mater. Lett. **59**, 3471 (2005).

-
- [13] S. Ikegami, I. Ueda, T. Nagata, *Electromechanical Properties of PbTiO₃ Ceramics Containing La and Mn*, J. Acoust. Soc. Am. **50**, 3228 (1998).
- [14] C. G. S. Pillai, P. V. Ravindran, *Studies on the formation of lead titanate by solid state reaction from PbO and TiO₂*, Thermochim. Acta **278**, 109 (1996).
- [15] H. S. Lee, T. Kimura, *Effects of Microstructure on the Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead Metaniobate*, J. Am. Ceram. Soc. **81**, 3228 (1998).
- [16] J. Falbe, M. Regitz, *Römp - Basislexikon Chemie (kompakt)*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1998).
- [17] E. C. Subbarao, *A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds*, J. Phys. Chem. Solids **23**, 665 (1962).
- [18] H. S. Shulman, M. Testorf, D. Damjanovic, N. Setter, *Microstructure, Electrical Conductivity and Piezoelectric Properties of Bismuth Titanate*, J. Am. Ceram. Soc. **79**, 3124 (1996).
- [19] L. Sagalowicz, F. Chu, P. D. Martin, D. Damjanovic, *Microstructure, structural defects and piezoelectric response of Bi₄Ti₃O₁₂ modified by Bi₃TiNbO₉*, J. Appl. Phys. **88**, 7258 (2000).
- [20] S.-H. Hong, S. Trolrier-McKinstry, G. L. Messing, *Dielectric and Electromechanical Properties of Textured Niobium-Doped Bismuth Titanate Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 113 (2000).
- [21] T. Takeuchi, T. Tani, Y. Saito, *Piezoelectric Properties of Bismuth Layer-Structured Ferroelectric Ceramics with a Preferred Orientation Processed by the Reactive Templated Grain Growth Method*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 5553 (1999).
- [22] R. T. Smith, F. S. Welsh, *Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate*, J. Appl. Phys. **42**, 2219 (1971).
- [23] ANCeram GmbH & Co. KG, http://www.anceram.com/pdf/aln_artikel_bull.pdf.
- [24] H. P. Löbl, M. Klee, R. Milsom, R. Dekkar, C. Metzmacher, W. Brand, P. Lok, *Materials for bulk acoustic wave (BAW) resonators and filters*, J. Europ. Ceram. Soc. **21**, 2633 (2001).
- [25] P. M. Martin, M. S. Good, J. W. Johnston, G. J. Posakony, L. J. Bond, S. L. Crawford, *Piezoelectric films for 100 MHz ultrasonic transducers*, Thin Solid Films **379**, 253 (2000).
- [26] M. D. Maeder, D. Damjanovic, N. Setter, *Lead free piezoelectric materials*, J. Electroceram. **13**, 385 (2004).

-
- [27] M. M. Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, S. V. Suryanarayana, *Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic*, Appl. Phys. Lett. **76**, 2764 (2000).
- [28] Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J.-M. Liu, Z. G. Liu, *Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering*, Appl. Phys. Lett. **84**, 1731 (2004).
- [29] S. T. Zhang, M. H. Lu, D. Wu, Y. F. Chen, N. B. Ming, *Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO₃ ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure*, Appl. Phys. Lett. **87**, 262907 (2005).
- [30] R. Duan, R. F. Speyer, E. Alberta, T. R. Shrout, *High Curie temperature perovskite BiInO₃-PbTiO₃ ceramics*, J. Mater. Res. **19**, 2185 (2004).
- [31] S. Zhang, R. Xia, C. A. Randall, T. R. Shrout, R. Duan, R. F. Speyer, *Dielectric and piezoelectric BiInO₃-PbTiO₃ perovskite Curie temperatures*, J. Mater. Res. **20**, 2067 (2005).
- [32] R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, S.-E. Park, *Preparation and Characterization of High Temperature Perovskite Ferroelectrics in the Solid-Solution (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃*, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 2099 (2002).
- [33] R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig, W. Hackenberger, S.-E. Park, *New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on Bi(Me)O₃-PbTiO₃ Ceramics*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 5999 (2001).
- [34] C. A. Randall, R. Eitel, B. Jones, T. R. Shrout, D. I. Woodward, I. M. Reaney, *Investigation of a high T_c piezoelectric system: (1-x)Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃-(x)PbTiO₃*, J. Appl. Phys. **95**, 3633 (2004).
- [35] S. A. Fedulov, P. B. Ladyzhinskii, I. L. Pyatigorskaya, Y. N. Venevtsev, *Complete phase diagram of the PbTiO₃-BiFeO₃ system*, Soviet Phys.-Solid State **6**, 375 (1964).
- [36] C. K. Saw, I. L. Kalnin, *Diffraction studies of ferroelectric lead titanate bismuth ferrite ceramic*, IEEE Trans. Ultras., Ferro. Frequ. Control **33**, 810 (1986).
- [37] R. T. Smith, G. D. Achenbach, R. Gerson, W. J. James, *Dielectric Properties of Solid Solutions of BiFeO₃ with Pb(Ti,Zr)O₃ at High Temperature and High Frequency*, J. Appl. Phys. **39**, 70 (1968).
- [38] V. V. S. S. Sai Sunder, A. Halliyal, A. M. Umarji, *Investigation of tetragonal distortion in the PbTiO₃-BiFeO₃ system by high-temperature x-ray diffraction*, J. Mater. Res. **10**, 1301 (1995).
- [39] D. I. Woodward, I. M. Reaney, R. E. Eitel, C. A. Randall, *Crystal structure of the BiFeO₃-PbTiO₃ solid solution*, J. Appl. Phys. **94**, 3313 (2003).
- [40] D. I. Woodward, *The Crystal Chemistry of Bismuth-based Perovskite Solid Solutions*, Dissertation, University of Sheffield, UK (2004).

-
- [41] C. M. Yagnik, J. P. Canner, R. Gerson, W. J. James, *Mössbauer Effect in the Ferroelectric $\text{PbTiO}_3\text{-BiFeO}_3$ Solid Solutions*, J. Appl. Phys. **40**, 4713 (1969).
- [42] C. M. Yagnik, R. Gerson, W. J. James, *Mössbauer Studies of $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ Perovskite Type Solid Solutions*, J. Appl. Phys. **42**, 395 (1971).
- [43] T. P. Comyn, S. P. McBride, A. J. Bell, *Processing and electrical properties of $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics*, Mater. Lett. **58**, 3844 (2004).
- [44] T. P. Comyn, T. Stevenson, A. J. Bell, *Piezoelectric Properties of $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ Ceramics*, J. de Physique IV **128**, 13 (2005).
- [45] M. A. Khan, T. P. Comyn, A. J. Bell, *Processing of Nanoparticulate Bismuth Ferrite Lead Titanate (BFPT) through high-energy milling*, J. Am. Ceram. Soc. **88**, 2608 (2005).
- [46] T. L. Burnett, T. P. Comyn, A. J. Bell, *Flux growth of $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals*, J. Cryst. Growth **285**, 156 (2005).
- [47] A. B. Kouna Njiwa, E. Aulbach, J. Rödel, S. L. Turner, T. P. Comyn, A. J. Bell, *Ferroelasticity and R-Curve Behavior in $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$* , J. Am. Ceram. Soc. **89**, 1761 (2006).
- [48] J. Chen, X. R. Xing, G. R. Liu, J. H. Li, Y. T. Liu, *Structure and negative thermal expansion in $\text{PbTiO}_3\text{-BiFeO}_3$ system*, Appl. Phys. Lett. **89**, 101914 (2006).
- [49] H. Sheng, Z. Yue, Z. Gui, L. Li, *Synthesis of $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ Powders by Sol-Gel Auto-Combustion Process*, Key Eng. Mater. **280**, 609 (2005).
- [50] L. Hongri, L. Zuli, L. Qing, Y. Kailun, *Electric and magnetic properties of multiferroic $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ films prepared by sol-gel process*, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 1022 (2006).
- [51] W. Sakamoto, H. Yamazaki, A. Iwata, T. Shimura, T. Yogo, *Synthesis and Characterization of $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ Thin Films through Metalorganic Precursor Solution*, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 7315 (2006).
- [52] R. Chen, S. Yu, G. Zhang, J. Cheng, Z. Meng, *Dielectric properties of $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ thin films prepared by PLD*, Trans. Nonferrous. Met. Soc. China **16**, s116 (2006).
- [53] S. Yu, R. Chen, G. Zhang, J. Cheng, Z. Meng, *Ferroelectric enhancement in heterostructured $\text{ZnO/BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ films*, Appl. Phys. Lett. **89**, 212906 (2006).
- [54] J. R. Cheng, L. E. Cross, *Dielectric and Ferroelectric Properties of Modified $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ Thin Films Derived from Sol-Gel Processing*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **784**, C8.16.1 (2004).

-
- [55] W. M. Zhu, Z.-G. Ye, *Effects of chemical modification on the electrical properties of 0.67BiFeO_3 - 0.33PbTiO_3 ferroelectric ceramics*, Ceram. Int. **30**, 1435 (2004).
- [56] W. M. Zhu, Z.-G. Ye, *Improved dielectric and ferroelectric properties of high Curie temperature $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ceramics by aliovalent ionic substitution*, Appl. Phys. Lett. **89**, 232904 (2006).
- [57] P. Lu, W. Zhang, D. Shen, W. Xue, M Zhao, *A study on the relationship of the phase equilibrium and electrochemical properties in the modified PbTiO_3 - BiFeO_3 system*, ISAF 1992, IEEE, 545 (1992).
- [58] P. Lu, W.M. Zhang, W.R. Xue, X.F. Wang, *Investigations on the phase diagram of the PbTiO_3 - BiFeO_3 system*, ISAF 1994, IEEE, 134 (1994).
- [59] T. P. Comyn, T. Stevenson, A. J. Bell, *Piezoelectric properties of BiFeO_3 - PbTiO_3 ceramics*, ISAF 2004, IEEE, 122 (2004).
- [60] J.R. Giniewicz, K. Duscha, R.E. Newnham, A. Safari, *$(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_x)\text{O}_3$ -polymer 0-3 composites for hydrophone applications*, ISAF 1986, IEEE, 323 (1986).
- [61] J.T. Giniewicz, A. Safari, R.E. Newnham, L.E. Cross, *Piezoelectric filler and flexible piezoelectric composites*, US patent 4624796 (1986).
- [62] J.-R. Cheng, N. Li, L.E. Cross, *Structural and dielectric properties of Ga-modified BiFeO_3 - PbTiO_3 crystalline solutions*, J. Appl. Phys. **94**, 5153 (2003).
- [63] J.-R. Cheng, Z. Meng, L.E. Cross, *High-field and high- T_C piezoelectric ceramics based on $\text{Bi}(\text{Ga},\text{Fe})\text{O}_3$ - PbTiO_3* , J. Appl. Phys. **98**, 84102 (2005).
- [64] J. Cheng, S. Yu, J. Chen, Z. Meng, L. E. Cross, *Dielectric and magnetic enhancements in BiFeO_3 - PbTiO_3 solid solutions with La doping*, Appl. Phys. Lett. **89**, 122911 (2006).
- [65] J.-R. Cheng, L. E. Cross, *Effects of La substituent on ferroelectric rhombohedral/tetragonal morphotropic phase boundary in $(1-x)(\text{Bi},\text{La})(\text{Ga}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ piezoelectric ceramics*, J. Appl. Phys. **94**, 5188 (2003).
- [66] J. R. Cheng, R. Eitel, L. E. Cross, *Lanthanum-modified $(1-x)(\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2})(\text{Ga}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ Crystalline Solutions: Novel Morphotropic Phase-Boundary Lead-Reduced Piezoelectrics*, J. Am. Ceram. Soc. **86**, 2111 (2003).
- [67] J. R. Cheng, L. E. Cross, *Lanthanum and gallium co-modified BiFeO_3 - PbTiO_3 crystalline solutions: lead reduced morphotropic phase boundary (MPB) piezoelectric ceramics*, IEEE Ultras. Symp. 354 (2003).
- [68] N. Wang, J. R. Cheng, A. Pyatakov, A. K. Zvezdin, J. F. Li, L. E. Cross, D. Viehland, *Multiferroic properties of modified BiFeO_3 - PbTiO_3 -based ceramics: Random-field induced release of latent magnetization and polarization*, Phys. Rev. B **72**, 104434 (2005).

-
- [69] J. R. Cheng, Z. Meng, L. E. Cross, *Piezoelectric performances of lead-reduced $(1-x)(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Ga}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})\text{O}_3$ - $x(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{TiO}_3$ crystalline solutions in the morphotropic phase boundary*, J. Appl. Phys. **96**, 6611 (2004).
 - [70] J. R. Cheng, L. E. Cross, *Modified BiFeO_3 - PbTiO_3 Morphotropic Phase Boundary (MPB) Piezoelectric Ceramics for High Temperature and High Power Applications*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **785**, D4.2.1 (2004).
 - [71] P. Gerthsen, K. H. Härdtl, N. A. Schmidt, *Correlation of mechanical and electrical losses in ferroelectric ceramics*, J. Appl. Phys. **51**, 1131 (1980).
 - [72] Z. Yue, J. Zhou, Z. Gui, L. Li, *Magnetic and electrical properties of low-temperature sintered Mn-doped NiCuZn ferrites*, J. Magn. Magn. Mater. **264**, 258 (2003).
 - [73] J. Han, P. Q. Mantas, A. M. R. Senos, *Effect of Al and Mn doping on the electrical conductivity of ZnO*, J. Europ. Ceram. Soc. **21**, 1883 (2001).
 - [74] A. P. Barranco, F. C. Pinar, P. Martinez, E. T. Garcia, *Effects of MnO_2 additive on the properties of PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{PbCu}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$ ferroelectric ceramic system*, J. Europ. Ceram. Soc. **21**, 523 (2001).
 - [75] B. Fang, Y. Shan, K. Tezuka, H. Imoto, *Reduction of Dielectric Losses in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ -Based Ferroelectric Ceramics*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 5035 (2005).
 - [77] J. S. Kim, *Effects of Nb Doping on the Dielectric and the Electrical Properties on $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics*, J. Korean Phys. Soc. **43**, 1081 (2003).
 - [77] J.-H. Park, J.-S. Bae, B.-C. Choi, J.-H. Jeong, *Effect of Nb doping of ferroelectric properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics*, J. Appl. Phys. **97**, 064110 (2005).
 - [78] Y.-K. Jun, W.-T. Moon, C.-M. Chang, H.-S. Kim, H. S. Ryu, J. W. Kim, K. H. Kim, S.-H. Hong, *Effects of Nb-doping on the electric and magnetic properties in multi-ferroic BiFeO_3 ceramics*, Solid State Commun. **135**, 133 (2005).
 - [79] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Perotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems*, Pure Appl. Chem. **57**, 603 (1985).
 - [80] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering (Second Edition)*, Marcel Deccer, Inc., New York (2003).
 - [81] ASTM, *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*, Annual Book of ASTM Standards, C 20-00 (1992).
 - [82] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications (Second Edition)*, Kluwer Academic Publisher, Netherlands (2001).

-
- [83] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [84] S. G. Yousef, *Mikrorissbildung durch anisotrope thermische Ausdehnung: Experiment und numerische Simulation*, Dissertation, TU Darmstadt, Deutschland (2004).
- [85] ASTM, *Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration*, ASTM, E 1876-99 (1994).
- [86] IMCE, *RFDA HT-1750 Handbook*, Integrated Material Control Engineering (IMCE), Belgien (2000).
- [87] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications (Second Edition)*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2005).
- [88] E. J. Abram, D. C. Sinclair, A. R. West, *A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate*, J. Electroceram. **10**, 165 (2003).
- [89] Prof. Dr. A. J. Bell, Dr. T. Comyn, *Private Mitteilung*, University of Leeds, UK.
- [90] Y.-B. Chen, C.-L. Huang, S.-H. Lin, *Influence of ZnO additions to $0.8(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{TiO}_3$ - $0.2\text{Ca}_{0.6}\text{La}_{0.8/3}\text{TiO}_3$ ceramics on sintering behaviour and microwave dielectric properties*, Mater. Lett. **60**, 3591 (2006).
- [91] C.-W. Ahn, S.-Y. Noh, S. Nahm, J. Ryu, K. Uchino, S.-J. Yoon, J.-S. Song, *Low-Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of ZnO-Added $0.41\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.36PbTiO_3 - 0.23PbZrO_3 Ceramics*, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 5676 (2003).
- [92] R. Zuo, J. Rödel, R. Chen, L. Li, *Sintering and Electrical Properties of Lead-Free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Piezoelectric Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **89**, 2010 (2006).
- [93] V.K. Wadhawan, *Introduction to ferroic materials*, Gordon & Breach, Amsterdam (2000).
- [94] A. Lösche, *Grimsehl – Lehrbuch der Physik (18. Auflage)*, BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig (1990).
- [95] M. V. Raymond, D. M. Smyth, *Defects and Charge Transport in Perovskite Ferroelectrics*, J. Phys. Chem. Solids **57**, 1507 (1996).
- [96] B. Guiffard, E. Boucher, L. Eyraud, L. Lebrun, D. Guyomar, *Influence of donor co-doping by niobium or fluorine on the conductivity of Mn doped and Mg doped PZT ceramics*, J. Europ. Ceram. Soc. **25**, 2487 (2005).

-
- [97] R. Waser, *Bulk Conductivity and Defect Chemistry of Acceptor-doped Strontium Titanate in the Quenched State*, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 1934 (1991).
- [98] L. L. Hench, J. K. West, *Principles of Electronic Ceramics*, John Wiley & Sons, New York (1990).
- [99] R. Gerhardt, *Impedance and dielectric spectroscopy revisited: Distinguishing localized relaxation from long-range conductivity*, J. Phys. Chem. Solids **55**, 1491 (1994).
- [100] G. Arlt, H. Neumann, *Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time dependence*, Ferroelectrics **87**, 109 (1988).
- [101] R. Lohkämper, H. Neumann, G. Arlt, *Internal bias in acceptor-doped BaTiO₃ ceramics: Numerical evaluation of increase and decrease*, J. Appl. Phys. **68**, 4220 (1990).
- [102] U. Robels, G. Arlt, *Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects*, J. Appl. Phys. **73**, 3454 (1993).
- [103] W. Y. Hsu, J. D. Luttmer, R. Tsu, S. Summerfelt, M. Bedekar, T. Tokumoto, J. Nulman, *Direct current conduction properties of sputtered Pt/(Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO₃/Pt thin films capacitors*, Appl. Phys. Lett. **66**, 2975 (1995).
- [104] T. P.-c. Juan, S.-m. Chen, J. Y.-m. Lee, *Temperature dependence of the current conduction mechanisms in ferroelectric Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin films*, J. Appl. Phys. **95**, 3120 (2004).
- [105] J. F. Scott, C. A. Araujo, B.M. Melnick, L. D. McMillan, R. Zuleeg, *Quantitative measurement of space-charge effects in lead zirconate-titanate memories*, J. Appl. Phys. **70**, 382 (1991).
- [106] H. Hu, S. B. Krupanidhi, *Current-voltage characteristics of ultrafine-grained ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ thin films*, J. Mater. Res. **9**, 1484 (1994).
- [107] Z. H. Zhou, J. M. Xue, W. Z. Li, J. Wang, H. Zhu, J. M. Miao, *Leakage current and charge carriers in (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ thin film*, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 642 (2005).
- [108] V. V. Laguta, A. M. Slipenyuk, I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, M. Maglione, A. G. Bilous, O. I. V'yunov, J. Rosa, L. Jastrabik, *Electron spin resonance investigation of impurity and intrinsic defects in Nb-doped BaTiO₃ single crystal and ceramics*, J. Appl. Phys. **97**, 073707 (2005).

Anhang

Impedanzformeln [87, 88]:

Realteil der Permittivität: $\varepsilon' = \frac{C_P}{C_0}$

Imaginärteil der Permittivität: $\varepsilon'' = \frac{C_P D}{C_0}$

Komplexe Permittivität: $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$

Komplexer elektrischer Modul: $M^* = M' + iM'' = \frac{1}{\varepsilon^*}$

Komplexe Impedanz: $Z^* = |Z^*| e^{i\vartheta} = Z' - iZ'' = \frac{1}{i\omega C_0 \varepsilon^*}$

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 2005 bis Mai 2007 im Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der TU Darmstadt angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Rödel gilt mein spezieller Dank für die interessante Themenstellung und die intensive Betreuung, die immer sehr strukturiert und zielgerichtet war und somit das Arbeiten deutlich vereinfachte.

Herrn Prof. Dr. Heinz von Seggern danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Mein Dank gilt Prof. Dr. Andrew J. Bell, der mich für meine Auslandsaufenthalte in seiner Arbeitsgruppe aufgenommen hat und somit mitverantwortlich dafür ist, dass es zu dieser Themenstellung kam. Des Weiteren danke ich seinen Mitarbeitern Dr. Timothy Comyn und Stuart Turner, die mich in die Materie einwiesen.

Meinem Kollegen Herrn Dr. Alain Brice Kounga Njiwa danke ich nicht nur für das Korrekturlesen der Arbeit, sondern auch für die interessanten sowohl fachlichen als auch privaten Diskussionen, die den Arbeitsalltag bereicherten.

Herrn Dr. Torsten Granzow danke ich für die Hilfe und die wertvollen Ratschläge bei der Korrektur der Arbeit.

Besonders danken möchte ich Herrn Emil Aulbach und Herrn Herbert Hebermehl für ihre Hilfe beim Aufbau von Messapparaturen und der Probenpräparation. Ausdrücklich bedanken möchte ich mich bei Herrn Michael Weber, der mir immer bei elektronischen Problemen helfend zur Seite stand. In diesem Zusammenhang sei auch der ganzen Werkstatt gedankt.

Für das gute Arbeitsklima und für die vielen fachlichen und motivierenden persönlichen Diskussionen danke ich allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe NAW. Insbesondere richtet sich mein Dank an Prof. Dr. Doru C. Lupascu, und meinen ehemaligen Zimmergenossen Dr. Thomas Utschig.

Frau Dipl.-Ing. Claudia Fasel gebührt der Dank für die Durchführung der DSC-/TG-Messungen.

Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe und seinem Gast Dr. Avansih Srivastava danke ich für TEM-Aufnahmen.

Last not least bedanke ich mich bei meinem Vater, meinen Verwandten und Freunden für ihren Rückhalt und Beistand, die eine solche Arbeit bedeutend erleichtern.

Lebenslauf

Ausbildung:

08/1982 – 06/1986	Grundschule Lehbesch, Ottweiler
08/1986 – 06/1995	Gymnasium Ottweiler
10/1996 – 09/2002	Universität des Saarlandes, Saarbrücken Diplom, Physik
01/2003 – 07/2007	Technische Universität Darmstadt Promotion, Materialwissenschaft

Zivildienst:

07/1995 – 08/1996	AWO Ottweiler
-------------------	---------------

Beruf. Werdegang:

01/2000 – 09/2002	Universität des Saarlandes, Saarbrücken Studentische Hilfskraft
05/2005 – 08/2005	University of Leeds, Institute for Materials Research Forschungsaufenthalt
08/2006 – 09/2006	University of Leeds, Institute for Materials Research Forschungsaufenthalt
01/2003 – 03/2007:	Technische Universität Darmstadt Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Von mir wurde weder an der Technischen Universität Darmstadt noch an einer anderen Hochschule ein Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, den 16.05.2007

Thorsten Schlegel